

ISOTOPENEFFEKTE

BEI DER

DI-W-METHAN-UMLAGERUNG

BICYCLISCHER VERBINDUNGEN

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

der Naturwissenschaften

der Abteilung für Chemie

der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von

Frank Nispel

aus Wanne-Eickel

Bochum 1988





Digitized by the Internet Archive
in 2026

ISOTOPENEFFEKTE

BEI DER

DI- π -METHAN-UMLAGERUNG

BICYCLISCHER VERBINDUNGEN

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von

Frank Nispel

aus Wanne-Eickel

Bochum 1988

Referent: Prof. Dr. H.Hemetsberger

Koreferent: Prof. Dr. G.Snatzke

Datum der mündlichen Prüfung: 27.5.1988

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. THEORETISCHER TEIL	
1.1. Einleitung und Aufgabenstellung	1
1.2. Isotopeneffekte	7
1.2.1. Kinetische Isotopeneffekte im Grundzustand	7
1.2.2. Photochemische kinetische Isotopeneffekte	10
1.2.3. Regioselektivität photochemischer Isotopeneffekte	15
1.2.4. Die Di- π -Methan-Umlagerung	19
1.3. Synthesen	22
1.3.1. Darstellung der endo-6,7-Benzotricyclo[3.2.2.0 ^{2,4}] 6,8- nonadiene (17) und (38)	22
1.3.2. Darstellung von 8-Deutero-6,7-benzobicyclo[3.2.2] 6,8-nonadien (16)	24
1.3.3. Darstellung der 7,8-Benzobicyclo[4.2.2]7,9-deca- diene (18) und (19)	25
1.3.4. Darstellung der 5,6-Benzobicyclo[2.2.1]2,5-hepta- diene (10) und (21)	29
1.3.5. Darstellung von 9,10,11,12-Tetradeutero-2,3-di- carbomethoxy-5,6,7,8-dibenzobicyclo[2.2.2]2,5,7- octatrien (20)	32
1.3.6. Syntheseveruche zu Benzobicyclo[2.2.2]2,5-octa- dienen	33
1.4. Photoisomerisierungen	37
1.4.1. Sensibilisierte Bestrahlung der endo-6,7-Benzobi- cyclo[3.2.2.0 ^{2,4}]6,8-nonadiene (17) und (38)	37
1.4.2. Sensibilisierte Bestrahlung von 8-Deutero-6,7- benzobicyclo[3.2.2]6,8-nonadien (16)	40
1.4.3. Sensibilisierte Bestrahlung von 9,10,11,12-Tetra- deutero-2,3-dicarbomethoxy-5,6,7,8-dibenzobicyclo- [2.2.2]octatrien (20)	42
1.4.4. Sensibilisierte Bestrahlung von 1-Deutero-5,6- benzobicyclo[2.2.1]2,5-heptadien (10)	44
1.4.5. Bestrahlungen der 7,8-Benzobicyclo[4.2.2]7,9- decadiene (18) und (19)	45

1.5.	Bestimmung der Quantenausbeuten	46
1.6.	Isotopeneffekte	48
1.7.	Bestimmung der Fluoreszenzlebensdauern	52
1.8.	Diskussion der Ergebnisse	54
1.9	Zusammenfassung der Ergebnisse	65
2.	EXPERIMENTELLER TEIL	
2.1.	Geräte, Betriebsbedingungen und Auswertungsmethoden	67
2.1.1.	^1H -NMR-Spektroskopie	67
2.1.2.	^{13}C -NMR-Spektroskopie	67
2.1.3.	^2H -NMR-Spektroskopie	68
2.1.4.	Massenspektroskopie (MS)	68
2.1.5.	Infrarotspektroskopie (IR)	68
2.1.6.	Ultraviolett-spektroskopie (UV)	68
2.1.7.	Schmelzpunkte (Fp.)	69
2.1.8.	Photolysen	69
2.1.9.	Quantenausbeute	69
2.1.10.	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC)	69
2.1.10.1.	Analytische HPLC	70
2.1.10.2.	Präparative HPLC	70
2.1.11.	Lösungsmittel und Reagenzien	71
2.1.12.	Messung der Fluoreszenzlebensdauern	71
2.2.	Synthesen	72
2.2.1.	8,8-Ethylendioxy-5,6-benzotricyclo[3.2.2.0 ^{2,4}]6-nonen (40)	72
2.2.2.	6,7-Benzotricyclo[3.2.2.0 ^{2,4}]6-nonen-8-on (41)	74
2.2.3.	6,7-Benzotricyclo[3.2.2.0 ^{2,4}]6-nonen-8-ol (42)	75
2.2.4.	8-Deutero-6,7-benzotricyclo[3.2.2.0 ^{2,4}]6-nonen-8-ol (43)	76

2.2.5.	6,7-Benzotricyclo[3.2.2.0 ^{2,4}]6,8-nonadien (38)	77
2.2.6.	8-Deutero-6,7-benzotricyclo[3.2.2.0 ^{2,4}]6,8-nona- dien (17)	79
2.2.7.	6,7-Benzobicyclo[3.2.2]6-nonen-8-ol (45)	81
2.2.8.	6,7-Benzobicyclo[3.2.2]6-nonen-8-on (46)	82
2.2.9.	8-Deutero-6,7-benzobicyclo[3.2.2]6-nonen-8-ol (95)	84
2.2.10.	8-Deutero-6,7-benzobicyclo[3.2.2]nona-6,8-dien (16)	85
2.2.11.	8,9-Benzobicyclo[5.2.0]8-nonen-1-ol (47)	87
2.2.12.	8,9-Benzobicyclo[5.2.0]1,8-nonadien (48)	88
2.2.13.	1,2-Epoxy-benzobicyclo[5.2.0]8-nonen (49)	89
2.2.14.	7,8-Benzobicyclo[4.2.1]7-nonen-9-on (50)	91
2.1.15.	9,10-Benzobicyclo[4.2.2]9-decen-7-on (51)	92
2.2.16.	7,8-Benzobicyclo[4.2.2]7-decen-9-ol (53)	95
2.2.17.	9-Deutero-7,8-Benzobicyclo[4.2.2]7-decen-9-ol (54)	96
2.2.18.	7,8-Benzobicyclo[4.2.2]7,9-decadien (18)	97
2.2.19.	9-Deutero-7,8-Benzobicyclo[4.2.2]7,9-decadien (19)	98
2.2.19.	2,3-Dibrom-benzobicyclo[2.2.1]5-hepten (64a)+(64b)	101
2.2.20.	2-Bromo-benzobicyclo[2.2.1]2,5-heptadien (65)	102
2.2.21.	1,2-Dibrom-benzobicyclo[2.2.1]5-hepten (66)	103
2.2.22.	1-Bromo-5,6-benzobicyclo[2.2.1]2,5-heptadien (67)	104
2.2.23.	1-Deutero-5,6-benzobicyclo[2.2.1]2,5-heptadien (10)	106
2.2.24.	3,3-Dideutero-5,6-benzobicyclo[2.2.1]5-hepten- 2-on (69)	107
2.2.25.	2,3,3-Trideutero-5,6-benzobicyclo[2.2.1]5-hepten- 2-ol (70)	109
2.2.26.	2,3-Dideutero-5,6-benzobicyclo[2.2.1]2,5-hepta- dien (21)	110
2.2.27.	2',3',4',5',6'-Pentadeutero-2-benzoyl-benzoe- säure (76)	111
2.2.28.	1,2,3,4-Tetradeutero-9,10-anthrachinon (77)	112
2.2.29.	1,2,3,4-Tetradeuteroanthracen (78)	112

2.2.30.	2,3-Dicarbomethoxy-9,10,11,12-tetradeutero- 5,6,7,8-dibenzobicyclo[2.2.2]octatrien (20)	114
2.2.31.	1-Methoxy-tricyclo[6.2.2.0. ^{2,7}]4,9-dodecadien- 3,6-dion (79)	115
2.2.32.	1-Methoxy-tricyclo[6.2.2.0. ^{2,7}]4,9-dodecadien- 3,6-diol (80)	117
2.2.33.	1-Methoxy-2,3-benzobicyclo[2.2.2]2,5-octadien (81)	118
2.3.	Photolysen	120
2.3.1.	Präparative Bestrahlung von endo-6,7-Benzotricyclo [3.2.2.0. ^{2,4}]6,8-nonadien (38)	120
2.3.2.	Präparative Bestrahlung von 8-Deutero-endo-6,7- benzobicyclo[3.2.2.0. ^{2,4}]6,8-nonadien (17)	122
2.3.3.	Präparative Bestrahlung von 8-Deutero-6,7-benzobi- cyclo[3.2.2]6,8-nonadien (16)	124
2.3.4.	Analytische Bestrahlung von 1(2)-Deutero-8,9-benzo- tricyclo[5.2.1.0. ^{1,3} 0. ^{2,7}]8-nonen (90)	128
2.3.5.	Präparative Bestrahlung von 2,3-Dicarbomethoxy-9,10 11,12-tetradeutero-5,6,7,8-dibenzobicyclo[2.2.2]- 2,5,7-octatrien (20)	128
2.3.6.	Präparative Bestrahlung von 1-Deutero-5,6-benzobi- cyclo[2.2.1]2,5-heptadien (10)	131
2.3.7.	Analytische Bestrahlungen der 7,8-Benzobicyclo- [4.2.2]7,9-decadiene (18) und (19)	133
2.4.	Bestimmung der Quantenausbeuten	134
2.4.1.	Relative Quantenausbeuten der Benzotricyclo- [3.2.2.0. ^{2,4}]6,8-nonadiene (17) und (38)	134
2.4.2.	Relative Quantenausbeuten der 6,7-Benzobicyclo- [3.2.2]6,8-nonadiene (16) und (44)	136
2.4.3.	Relative Quantenausbeute der 2,3-Dicarbomethoxy- 5,6,7,8-dibenzobicyclo[2.2.2]2,5,7-octatriene (20) und (93)	138
2.4.4.	Relative Quantenausbeuten der 5,6-Benzobicyclo- [2.2.1]2,5-diene (10), (21) und (63)	140
2.5.	Bestimmung der Fluoreszenzlebensdauern	143
3.	LITERATURVERZEICHNIS	146

1. THEORETISCHER TEIL

1.1. Einleitung und Aufgabenstellung

Die Markierung organischer Verbindungen mit Isotopen, meist mit Deuterium, ^{13}C , ^{18}O und ^{15}N , ist eine vielbenutzte Methode zur Aufklärung von Reaktionsmechanismen.

Dabei kann man, insbesondere bei Verbindungen, die mit Deuterium oder Tritium markiert sind, oft eine veränderte Reaktivität am isotop markierten Zentrum beobachten.

Die Grundlage für die Erklärung dieser kinetischen Isotopeneffekte liefert die Transition-State-Theorie von Eyring¹⁾, die erstmals, unabhängig voneinander, von Biegeleisen²⁾ beziehungsweise Melander³⁾ auf Isotopeneffekte angewendet wurde.

Kinetische Isotopeneffekte (KIE) in der Chemie elektronisch angeregter Moleküle sind gegenüber Grundzustandsreaktionen außer von der Geometrie des Übergangszustands von einer Vielzahl anderer Faktoren abhängig, so daß bei Photoreaktionen die Transition-State-Theorie zur Erklärung von Isotopeneffekten nicht ausreichend ist. Eine Übersicht über mögliche Faktoren, die die Größe photochemischer Isotopeneffekte beeinflussen können, ist bei Swenton⁴⁾ zu finden. Bisher ist jedoch noch keine einheitliche Theorie zur Erklärung photochemischer Isotopeneffekte aufgestellt worden.

Bei photochemischen Reaktionen sind elektronische Faktoren, Spin-Orbit-Wechselwirkungen und die Wahrscheinlichkeit des Übergangs von einer Energiehyperfläche auf eine andere, das heißt die Größe des Überlappungsintegrals isoenergetischer Schwingungsniveaus von wesentlicher Bedeutung⁵⁾.

Der Betrag der für eine Photoreaktion benötigten Aktivierungsenergie sowie die Energiedifferenz zwischen Ausgangsmaterial und Produkt sind dagegen für Photoreaktionen von sekundärer Bedeutung, da aus dem elektronisch angeregten Zustand auch höherliegende Energieniveaus erreicht werden können und nennenswerte Ak-



tivierungsenergien im elektronisch angeregten Zustand eine Photoreaktion sehr unwahrscheinlich werden lassen.

Auch eine andere Möglichkeit zur Abschätzung der chemischen Reaktivität eines Moleküls auf der Grundlage der Störungstheorie im Rahmen von Grenzoritalbetrachtungen, die von Klopman⁶⁾ und Salem⁷⁾ entwickelte Gleichung für die Abschätzung der Energiedifferenzen, die bei der Überlappung zweier Orbitale auftreten, kann bei Photoreaktionen nicht angewendet werden, da hier stärkere MO-Wechselwirkungen auftreten als im Grundzustand⁸⁾.

Bei der systematischen Untersuchung photochemischer Isotopeneffekte muß man wegen der großen Unterschiede zu Grundzustandsreaktionen Systeme auswählen, bei denen der generelle Reaktionsablauf für eine Vielzahl verschiedener Substrate untersucht ist, und bei denen man die Reaktivität variieren kann, um die Abhängigkeit des Isotopeneffekts von verschiedenen die Photoreaktion beeinflussenden Faktoren zu untersuchen.

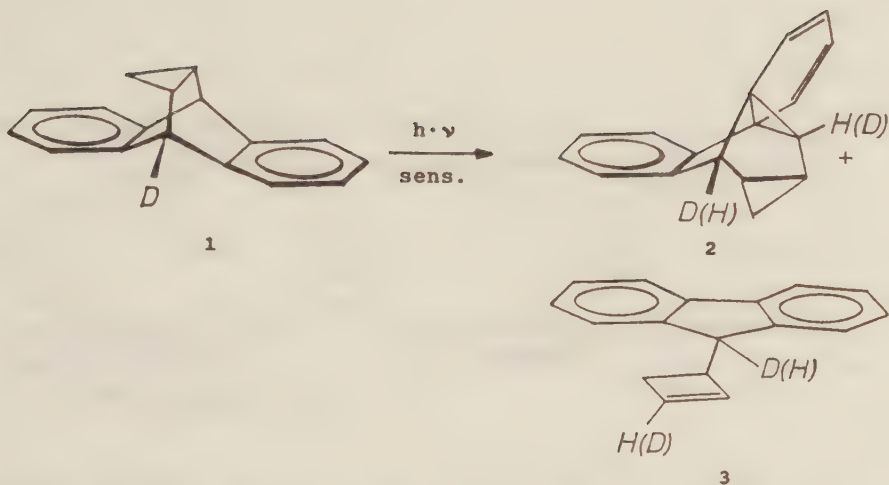
In dieser Arbeit wurde dazu die Di- π -Methan-Umlagerung an bicyclischen Systemen ausgewählt.

Die Di- π -Methan-Umlagerung ist eine photochemische Umlagerung, die seit ihrer erstmaligen Beobachtung durch H.E. Zimmerman⁹⁾ an zahlreichen Systemen untersucht wurde. Da diese Umlagerung, bis auf wenige Ausnahmen¹⁰⁾⁻¹³⁾, bei bicyclischen Systemen Triplett-sensibilisiert abläuft¹⁴⁾, entfallen bei der Betrachtung von Isotopeneffekten die Effekte auf die Absorption, Fluoreszenz und das Intersystem-Crossing, so daß sich die Interpretation von Isotopeneffekten vereinfacht.

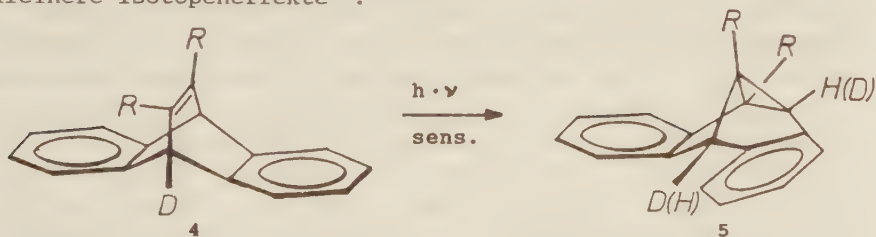
Weiterhin wurden bei zahlreichen Benzo- und Dibenzobicyclo [2.2.n.]dienen Substituenteneffekte auf die Di- π -Methan-Umlagerung gemessen¹⁵⁾, aus denen sich ebenfalls Rückschlüsse auf die mögliche Ursache von Isotopeneffekten ziehen lassen.

Außerdem sind einige Untersuchungen zu Isotopeneffekten bei der Di- π -Methan-Umlagerung publiziert worden, so daß eine größere Anzahl von Vergleichsdaten vorliegt. Die für diese Arbeit relevanten Publikationen sollen kurz vorgestellt werden.

Hemetsberger und Bräuer¹⁰⁾ fanden bei der Bestrahlung des brückenkopfsubstituierten Homodibenzobarrelens **1** einen Isotopeneffekt k_H/k_D von 1,5:



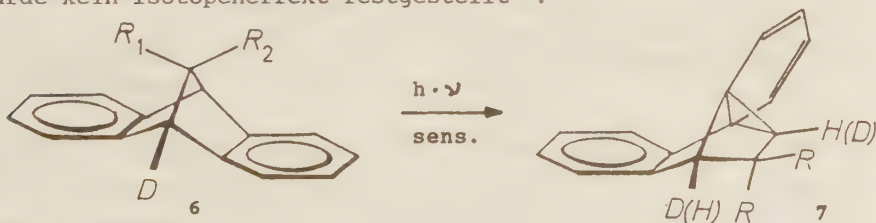
Die Dicarbomethoxybenzobarelene **4a** und **4b** zeigten deutlich kleinere Isotopeneffekte¹⁶⁾:



4a: $R=H$, $k_H/k_D = 1,11$

4b: $R=CO_2CH_3$, $k_H/k_D = 1,15$

Bei der Di- π -Methan-Umlagerung der Dibenzonorbornadiene **6a-6d** wurde kein Isotopeneffekt festgestellt¹⁷⁾:



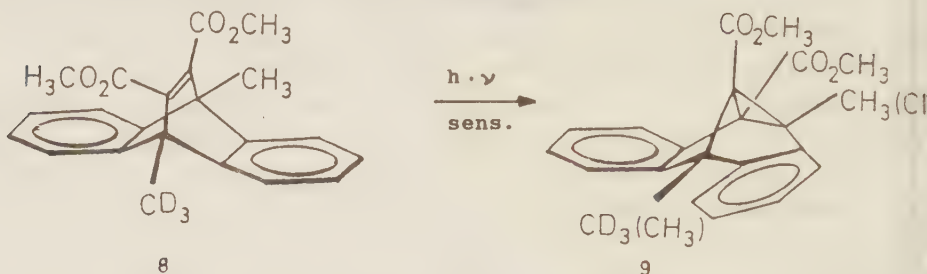
6a: $R_1=H$, $R_2=CO_2CH_3$

6b: $R_1=H$, $R_2=CH_2OH$

6c: $R_1=H$, $R_2=CH_3$

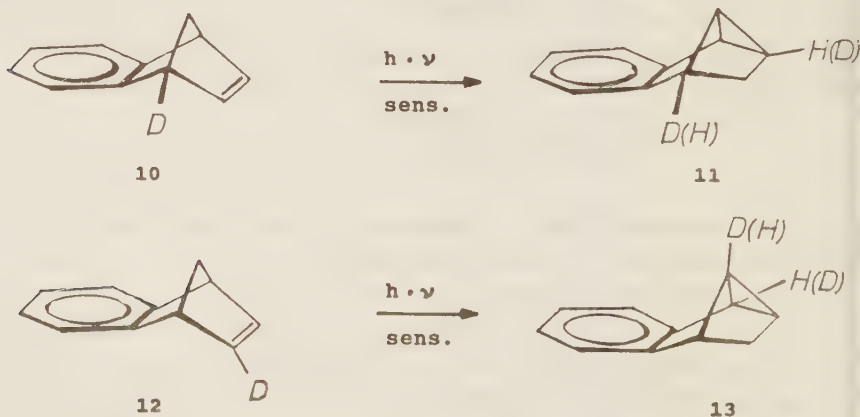
6d: $R_1=R_2=CH_3$

Am Dicarbomethoxydibenzobarrelen **8** wurde der Versuch unternommen, sekundäre β -Isotopeneffekte nachzuweisen¹⁸⁾:

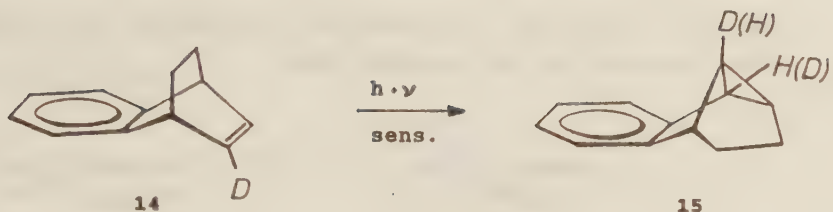


Auch hier wurde kein Effekt auf die Produktverteilung beobachtet, es konnte jedoch ein kleiner Effekt auf die Quantenausbeute gemessen werden.

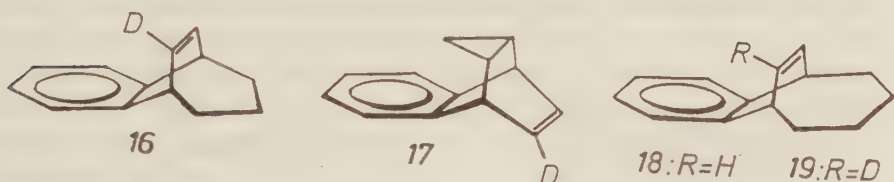
Beim Benzonornbadien **10** wurde ein Isotopeneffekt $k_H/k_D = 1,27$ gemessen¹⁶⁾, während beim vinylsubstituierten **12** ein umgekehrter Effekt $k_H/k_D = 0,70$ zu beobachten war¹⁹⁾, dieser Wert wurde durch eine spätere Messung von Paquette²⁰⁾ ($k_H/k_D = 0,75$) nochmals bestätigt:



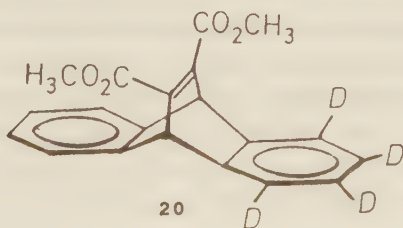
Ein weiteres Beispiel für den Vinylisotopeneffekt ist das Dihydrobenzobarrelen **14**, bei dem ein Isotopeneffekt $k_H/k_D = 0,76$ sowie ein Effekt auf die Quantenausbeute gemessen wurde¹⁹⁾:



Ziel dieser Arbeit war die Synthese und Photochemie der deuterierten Verbindungen **16**, **17** und **19** sowie des undeuterierten Homologen zu **19**, Verbindung **18**:



Neben dem Vinylisotopeneffekt, der an den Verbindungen **16**, **17** und **19** gemessen werden kann, sollte auch der Effekt von Deuterium am Aromaten gemessen werden. Hierfür bot sich als Modellverbindung das Dicarbomethoxydibenzobarrelen **20** an, das ebenfalls synthetisiert und photochemisch untersucht werden sollte.



Bei allen genannten Verbindungen sollten die Isotopeneffekte auf die Regioselektivität der Photoreaktion sowie die Messungen der Quantenausbeuten relativ zur undeuterierten Verbindung durchgeführt werden.

Außerdem wurden die bereits in der Literatur beschriebenen Benzonorbornadiene **10**¹⁶⁾ und **21**²¹⁾ zur Ermittlung der Quantenaus-

beuten relativ zur undeuterten Verbindung, die bisher noch nicht gemessen wurden, synthetisiert.

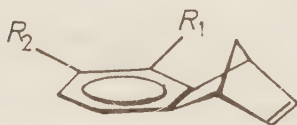


10



21

Weiterhin wurden Syntheseveruche zu den Verbindungen 22, 23, 24 und 25 durchgeführt, die jedoch nicht zum Erfolg führten.

22: $R_1 = \text{H}, R_2 = \text{D}$ 23: $R_1 = \text{D}, R_2 = \text{H}$ 24: $R_1 = \text{H}, R_2 = \text{D}$ 25: $R_1 = R_2 = \text{D}$

Neben den photochemischen Messungen wurden auch die Fluoreszenzlebensdauern der Verbindungen 16, 17, 18 und 20 sowie die Fluoreszenzlebensdauern der in der Literatur beschriebenen undeuterten Verbindungen¹⁹⁾ 5,6-Benzobicyclo[2.2.1.]2,5-heptadien 66 und 5,6-Benzobicyclo[2.2.2.]2,5-octadien 94 gemessen.

1.2. Isotopeneffekte

1.2.1. Kinetische Isotopeneffekte im Grundzustand

Der Sammelbegriff kinetische Isotopeneffekte (KIE) umfaßt alle Unterschiede im reaktionskinetischen Verhalten von Atomen oder Molekülen, die ausschließlich aufgrund unterschiedlicher isotoner Zusammensetzung auftreten.

Falls im Verlauf einer Reaktion eine chemische Bindung zum betrachteten Isotop gebildet oder gebrochen wird, spricht man von primären Isotopeneffekten, ist das nicht der Fall, von sekundären KIE. Sekundäre Isotopeneffekte werden, je nachdem ob das Isotop substituierte Zentrum eine, zwei oder drei Bindungen vom Reaktionszentrum entfernt ist, in α -, β - und γ -Isotopeneffekte unterteilt²²⁾.

Die klassische Berechnung von Isotopeneffekten beruht, wie schon in der Einleitung erwähnt, auf der Transition-State-Theorie von Eyring¹⁾ und wurde von Bieleisen²⁾ beziehungsweise Melander³⁾ erstmals durchgeführt.

Nimmt man nach der Born-Oppenheimer-Näherung an, daß Kern- und Elektronenbewegungen voneinander unabhängig sind, so sind die potentiellen Energiehyperflächen für deuterierte und undeuterierte Verbindungen gleich. Das heißt, die Behandlung von Isotopeneffekten beschränkt sich auf den Einfluß verschiedener Isotope auf die Vorgänge an einem bestimmten Punkt der gleichen Energiehyperfläche. Davon ausgehend läßt sich der Isotopeneffekt in der Regel ausschließlich auf die Massenunterschiede der Isotope zurückführen²³⁾.

Für die meisten Reaktionen, die bei Raumtemperatur oder etwas höheren Temperaturen durchgeführt werden, kann man annehmen, daß sich ein Molekül im Schwingungsgrundzustand des elektronischen Grundzustands befindet. Bei dieser Annahme ist ausschließlich die Differenz der Nullpunktsenergien von deuterierter und undeuterierter Verbindung zwischen Ausgangsmaterial und Übergangszu-

stand für die Größe und das Vorzeichen des Isotopeneffekts verantwortlich. Diese Differenz läßt sich nach Gleichung 1 berechnen²⁴⁾:

$$\text{Gleichung 1: } k_H/k_D = \exp \sigma \cdot (Nh/2RT \sum_i \nu_{iH} - \nu_{iD} - \sum_j \nu_{jH} - \nu_{jD})$$

ν = Schwingungsfrequenzen der maßgeblichen Niveaus im Ausgangsmaterial bzw. im Übergangszustand
 σ = Symmetriefaktor, R = Gaskonstante, N = Avogadrozahl,
 h = Planck'sches Wirkungsquantum, T = Temperatur (in K)

Diese Näherung für tiefe Temperaturen (das heißt für Temperaturen um Raumtemperatur) reicht aus, um den KIE für eine Reaktion zu beschreiben. Betrachtet man zunächst nur eine Reaktion, so läßt sich eine Korrelation mit der Arrhenius-Gleichung, einer empirischen Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit herstellen. Für einen einzelnen Reaktionsschritt gilt: (mit $E_a = h(\nu_i - \nu_j)$)

$$\text{Gleichung 2: } k = A \cdot \exp (-E_a/RT)$$

Daraus ergibt sich für den Isotopeneffekt:

$$\text{Gleichung 3: } k_H/k_D = A_H/A_D \cdot \exp ((E_{aD} - E_{aH})/RT)$$

Da sowohl durch Rechnungen²⁵⁾ als auch durch experimentelle Daten²⁶⁾ gezeigt werden konnte, daß sich die präexponentiellen Faktoren A für Protio- und Deuteriumverbindungen nicht unterscheiden, läßt sich ein Isotopeneffekt für einfache Reaktionen erster Ordnung auf die Differenz der Aktivierungsenergien zurückführen. Aus Gleichung 3 wurden von Bieleisen²⁷⁾ Maximalwerte für Isotopeneffekte berechnet. Es ergibt sich für primäre KIE ein Maximalwert $k_H/k_D = 18$ und für sekundäre KIE kann k_H/k_D zwischen 0,46 und 1,74 liegen.

Diese Werte sind jedoch, zumindest für primäre KIE, experimentell unrealistisch, so daß genauere Rechnungen durchgeführt wer-

den mußten. Dabei wurde von Wiberg²⁸⁾ bei Raumtemperatur ein maximal möglicher primärer KIE von $k_H/k_D = 6,9$ berechnet.

Es gibt allerdings auch Fälle, in denen ein größerer Isotopeneffekt als der berechnete Maximalwert gemessen wird, und dafür sind zwei Gründe verantwortlich. Zum einen kann in einer Reaktion mehr als ein geschwindigkeitsbestimmender Schritt auftreten²⁹⁾, zum anderen kann bei Wasserstoffisotopen der sogenannte Tunneleffekt auftreten, der hier kurz beschrieben werden soll³⁰⁾.

Die aus der Quantenmechanik abgeleitete Heisenberg'sche Unschärferelation impliziert, daß ein Teilchen aufgrund der Unschärfe seines Ortes mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit eine Energiebarriere durchdringen kann, ohne die zum Überwinden der Barriere notwendige Energie zu besitzen, das heißt, das Teilchen "tunnelt" durch die Barriere. Die Tunnelwahrscheinlichkeit ist eine Funktion der Masse und Geschwindigkeit des Teilchens sowie der Form ("Schärfe") der Energiebarriere. Da die Tunnelgeschwindigkeit der Masse des tunnelnden Teilchens umgekehrt proportional ist, ist dieser Effekt für kleine Atome und Moleküle am größten und wirkt sich daher vor allen Dingen auf das System Wasserstoff/Deuterium aus.

Auch kleinere Effekte als die möglichen lassen sich einfach damit erklären, daß bei Rechnungen mit der Transition-State-Theorie immer ein symmetrischer Übergangszustand vorausgesetzt wird. Hat der Übergangszustand jedoch starken Edukt- oder Produktcharakter, werden die Isotopeneffekte deutlich kleiner³¹⁾.

Die mathematisch exakte Behandlung sekundärer KIE ist wesentlich schwieriger als die primärer KIE, da man hier nicht mehr die isolierte C-H beziehungsweise C-D-Bindung betrachten kann, sondern den Einfluß der Isotopensubstitution auf das gesamte Molekül oder zumindest auf alle angrenzenden Bindungen berücksichtigen muß. Wegen dieser Probleme werden sekundäre KIE meist nur anschaulich erklärt³²⁾.

Eine häufig genannte Erklärung beruht auf dem sterischen Effekt von Deuterium. Aufgrund der Anharmonizität der Potentialkurve ist eine C-D-Bindung gegenüber einer C-H-Bindung leicht verkürzt, außerdem kann man einen Effekt auf benachbarte Bindungen feststellen. So verkürzt sich z.B. der C-C-Abstand in Ethan-D₆

um etwa $0,002 \text{ \AA}$ gegenüber $\text{Ethan-H}_6^{33)}$. Eine andere Erklärung, die ebenfalls aus der Anharmonizität der Potentialkurve folgert, ist der induktive Effekt von Deuterium³⁴⁾. Deuterium zeigt eine etwas stärkere Elektronenabstoßung und ist damit etwas "elektro-positiver" als Wasserstoff, was sich zum Beispiel auch in dem etwas größeren Dipolmoment deuterierter Verbindungen gegenüber undeuterierten nachweisen läßt³⁵⁾.

Eine dritte Deutungsmöglichkeit ist schließlich das Konzept der Hyperkonjugation. So ist zum Beispiel die hyperkonjugative Möglichkeit zur Delokalisierung positiver Ladungen für Deuterium schlechter als für Wasserstoff, dieser Effekt konnte besonders gut in einer Arbeit von Shiner³⁶⁾ demonstriert werden.

Alle drei Effekte lassen sich nach Thornton³⁷⁾ auf die Differenzen der Nullpunktsenergien von Streck- und Deformationsschwingungen von C-H beziehungsweise C-D-Schwingungen zurückführen, doch eine einheitliche Theorie für die Behandlung sekundärer Isotopeneffekte wurde bisher nicht aufgestellt.

1.2.2. Photochemische kinetische Isotopeneffekte

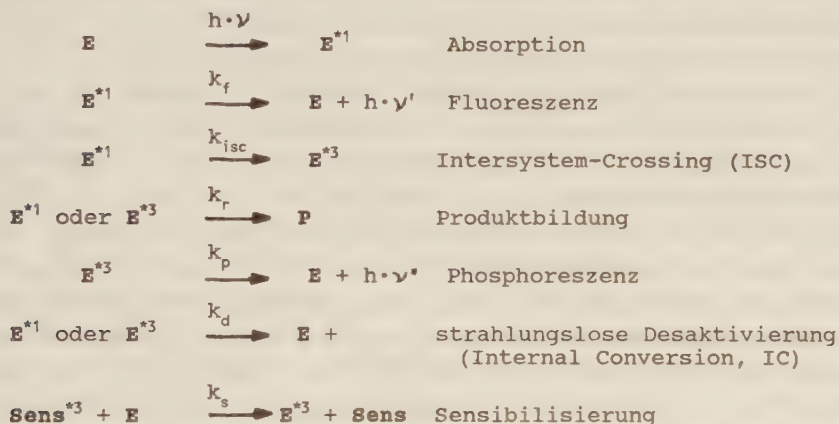
Die Interpretation photochemischer Isotopeneffekte ist schwieriger als im Grundzustand, da hier eine Reihe zusätzlicher Faktoren auftreten, die den Isotopeneffekt beeinflussen können.

Bevor man jedoch überhaupt Isotopeneffekte bei einer Photoreaktion diskutieren kann muß man ausschließen, daß der Effekt im thermischen Teil der Reaktion auftritt oder daß es sich um keine echte Photoreaktion, sondern um eine Reaktion aus einem "heißen" Grundzustand handelt⁵⁾, die genauso behandelt werden kann wie eine Grundzustandsreaktion.

Außerdem sollten nach Hammond³⁸⁾ photochemische Isotopeneffekte nicht nach der Transition-State-Theorie behandelt werden, da viele Näherungen, die , wie schon kurz in der Einleitung erwähnt, bei der Aufstellung der Theorie gemacht wurden, auf Photoreaktionen nicht zutreffen.

Soweit etwas über reaktive Zwischenstufen (Energie minima auf der elektronisch angeregten Energiehyperfläche) bekannt ist, kann man natürlich Erkenntnisse aus der Grundzustandschemie, wie die schon erwähnten sterischen, induktiven und hyperkonjugativen Effekte, auf die Stabilität von Zwischenstufen anwenden; man kann sogar aus der Größe von Isotopeneffekten Rückschlüsse auf die Natur möglicher Zwischenstufen ziehen. Auf diesen Punkt soll später noch etwas näher eingegangen werden.

Zunächst sollte man bei einer Photoreaktion jedoch alle Prozesse betrachten, die zusätzlich zu Grundzustandseffekten zu Isotopeneffekten führen können. Diese Prozesse sind im Folgenden aufgeführt⁴⁾:



Die Summe aller Prozesse geht in die Quantenausbeute ein, die folgendermaßen definiert ist:

$$\Phi = k_n / \sum k_{ni}$$

k_n = Geschwindigkeit des Prozesses, der zum Produkt führt

k_{ni} = Geschwindigkeiten aller Prozesse, die vom angeregten Zustand wegführen

Um die für einen photochemischen Isotopeneffekt relevanten Prozesse herauszufinden, müßte man möglichst viele Einzelprozesse

und deren Geschwindigkeiten kennen, was aber experimentell oft nicht machbar ist.

Man kann jedoch aus Messungen an verschiedenen Verbindungen abschätzen, bei welchen Prozessen und in welcher Größenordnung Isotopeneffekte auftreten können. Die meisten Arbeiten zu diesem Thema beschäftigen sich mit Isotopeneffekten auf Fluoreszenz und Phosphoreszenzlebensdauern sowie auf die Geschwindigkeit des ISC. Es gibt jedoch auch einige Arbeiten, die sich mit strahlungslosen Desaktivierungsprozessen und Isotopeneffekten auf die Triplett-Sensibilisierung beschäftigen. Im Folgenden sind zu jedem Punkt Beispiele aufgeführt.

Der Einfluß der Deuteriumsubstitution auf die Absorptionsspektren einfacher organischer Moleküle ist bekannt³⁹⁾, spielt jedoch bei größeren Molekülen eine sehr untergeordnete Rolle.

Die Fluoreszenzlebensdauer wurde ebenfalls untersucht, so wurde zum Beispiel für Benzol eine Lebensdauer $\tau^1 = 87$ ns gemessen, während Benzol-D₆ eine Lebensdauer von 147 ns aufweist⁴⁰⁾. Im Rahmen dieser Untersuchung konnte sogar bei Benzol-D₁, D₂, D₄ und D₅ eine durch Deuteriumsubstitution bedingte Aufhebung der Entartung des angeregten ¹B_{2u}- Zustands des Benzols beobachtet werden und es konnten für zwei verschiedene Schwingungszustände Fluoreszenzlebensdauern gemessen werden. Weitere Beispiele für verschiedene Fluoreszenzlebensdauern von Aromaten sind das Azulen ($\tau_{H8}/\tau_{D8} = 1,4-1,6$)⁴¹⁾, wobei allerdings die Fluoreszenz hauptsächlich aus dem S₂-Zustand stattfindet, und das Anthracen ($\tau_{H10} = 6,1$ ns, $\tau_{D10} = 5,4$ ns)⁴²⁾.

Auch Ketone wie zum Beispiel Biacetyl⁴³⁾ oder Cyclopentanon⁴⁴⁾ zeigen eine meßbare Abhängigkeit der Fluoreszenzlebensdauer von der Deuteriumsubstitution.

Bei der Triplettlebensdauer zeigen sich noch deutlichere Isotopeneffekte als bei der Fluoreszenzlebensdauer. Es sollen hier nur einige Beispiele genannt werden, die den Einfluß von Deuterium in verschiedenen Positionen aromatischer Moleküle verdeutlichen. Naphthalin besitzt eine Triplettlebensdauer $\tau^3 = 2,51$ s, bei Naphthalin-D₈ erhöht sich die Lebensdauer fast um das Zehnfache auf 21,73 s⁴⁵⁾. Die Deuterierung eines aliphatischen Rests zeigt einen sehr kleinen Effekt ($\tau_{\text{Toluol-D}_5} = 10,24$ s, $\tau_{\text{Toluol-D}_8}$

=10,54 s)⁴⁶⁾, deuteriert man jedoch die mit dem aromatischen Chromophor konjugierte Doppelbindung des Stilbens, so zeigt sich eine Erhöhung der Triplettlebensdauer um 30%⁴⁷⁾. Ein noch deutlicherer Effekt ist beim 2-Naphthaldehyd zu beobachten. Die Triplettlebensdauer der undeutierten Verbindung beträgt 0,37s, während Austausch des Aldehyd-Prottons gegen Deuterium eine Erhöhung der Lebensdauer auf 1,35 s bewirkt⁴⁸⁾.

Die Isotopeneffekte auf Singlett- und Triplettlebensdauer lassen sich nicht durch strahlende Übergänge wie Fluoreszenz oder Phosphoreszenz erklären³⁹⁾, sondern die Ursachen sind ausschließlich in strahlungslosen Prozessen wie der strahlungslosen Desaktivierung (IC) und dem Intersystem-Crossing zu suchen.

Ein strahlungsloser Übergang von einer Energiehyperfläche hoher Energie zu einer Hyperfläche kleinerer Energie ist nur möglich, wenn das untere (besetzte) Schwingungsniveau des höheren Zustands mit einem isoenergetischen hohen Schwingungsniveau des niedrigen Zustands überlappen kann. Die Effizienz dieses Übergangs ist vom Grad der Überlappung der Schwingungswellenfunktionen der entsprechenden Schwingungsniveaus (Franck-Condon-Faktoren) abhängig, und dieses Überlappungsintegral wird mit steigender Schwingungsquantenzahl des hohen Energieniveaus des tieferliegenden Zustands kleiner⁵⁾.

Da die Energiedifferenz zwischen zwei Schwingungsniveaus umgekehrt proportional zur reduzierten Masse ist, ist bei einer C-D-Schwingung die Energiedifferenz zweier übereinanderliegender Schwingungsniveaus kleiner als bei einer C-H-Schwingung, so daß eine C-D-Bindung erst bei einer höheren Schwingungsquantenzahl die Energie des niedrigsten Schwingungsniveaus des angeregten Zustands erreicht als die entsprechende C-H-Bindung. Damit wird das Überlappungsintegral der Schwingungswellenfunktionen für eine C-D-Schwingung kleiner als für eine C-H-Schwingung, und damit ist die strahlungslose Desaktivierung für eine C-H-Schwingung effizienter als für eine C-D-Schwingung.

Ein anderer Ansatz zur Interpretation von Isotopeneffekten auf strahlungslose Übergänge bezieht sich auf den Tunneleffekt. Dieser Effekt wurde erstmals von Robinson⁴⁹⁾ im Zusammenhang mit strahlungslosen Prozessen diskutiert, die Anwendung dieses Ef-

fekts auf größere Moleküle wurde erstmals von Formosinho⁵⁰⁾ entwickelt.

Formosinho postuliert beim Übergang vom Schwingungsgrundzustand des angeregten Zustands in ein hohes Schwingungsniveau des Grundzustands eine Energiebarriere, die durch quantenmechanisches Tunneln der Oszillatoren überwunden werden kann. Insbesondere für spinverbotene Übergänge wie zum Beispiel $S_1 \longrightarrow T_1$ (ISC) oder $T_1 \longrightarrow S_0$ ist diese Annahme durchaus plausibel. Aus der Größe des Tunneleffekts lassen sich Franck-Condon-Faktoren berechnen und daraus lassen sich Isotopeneffekte abschätzen. Für Isotopeneffekte beim strahlungslosen Zerfall aromatischer Kohlenwasserstoffe wurden gute Übereinstimmungen der berechneten Werte mit den Meßwerten gefunden⁵⁰⁾.

Auch der Zerfall eines angeregten Zustands zu einem Photoprodukt ist meist nur eine strahlungslose Desaktivierung des angeregten Zustands, so daß sich auch für diese Reaktion aus dem Tunneleffekt ein Isotopeneffekt berechnen läßt. Auch diese Rechnungen wurden von Formosinho durchgeführt⁵¹⁾. So berechnete er für die H-Abstraktionsreaktion von Benzhydrol mit Benzophenon einen Isotopeneffekt $k_H/k_D = 2,65$, dieser Wert stimmt sehr gut mit dem von Moore und Hammond⁵³⁾ experimentell gefundenen Wert $k_H/k_D = 2,8$ überein.

Der letzte Prozeß, der noch betrachtet werden soll, ist der Isotopeneffekt bei der Energieübertragung durch Sensibilisatoren. Ein Beispiel dafür gibt eine Arbeit von Caldwell⁵³⁾, der den Einfluß von Deuterium in verschiedenen Positionen des Moleküls auf die sensibilisierte E-Z-Isomerisierung von β -Methylstyrol untersuchte. Dabei wurden mit Fluorenon, Biacetyl und Chrysen als Sensibilisatoren und Deuterium in β -Stellung des Moleküls Isotopeneffekte k_H/k_D bis zu 1,16 festgestellt, so daß sich auch bei der Sensibilisierung möglicherweise Isotopeneffekte auf Quantenausbeute und Geschwindigkeit einer Reaktion zeigen können.

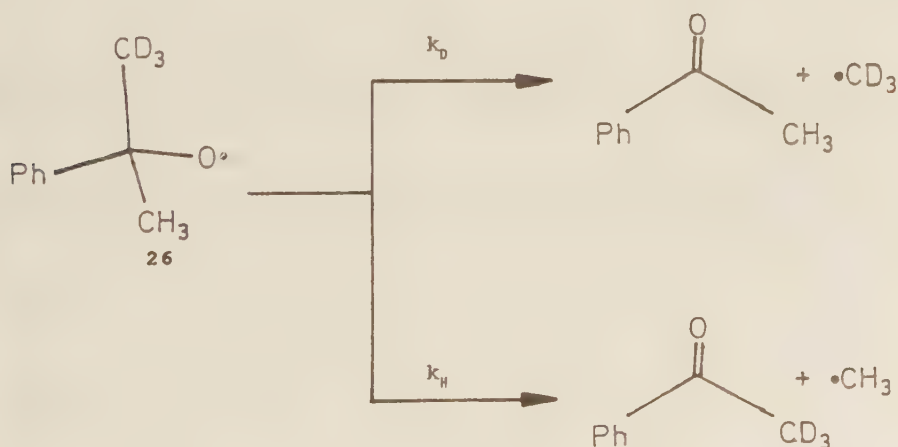
1.2.3. Regioselektivität photochemischer Isotopeneffekte

Aus den bisher behandelten Prozessen lassen sich ausschließlich Isotopeneffekte auf Quantenausbeuten beziehungsweise Geschwindigkeitskonstanten vorhersagen, man kann jedoch nur wenige Aussagen über die Regioselektivität einer Photoreaktion treffen.

Um Aussagen dieser Art treffen zu können, muß man auf einige Effekte aus der Grundzustandschemie zurückgreifen, die sich mit dem Einfluß von Deuterium auf reaktive Zwischenstufen befassen. Die zahlreichen Untersuchungen über Effekte von Isotopensubstitution auf Carbanionen⁵⁴⁾ oder Carbokationen⁵⁶⁾ sind für diese Arbeit weniger relevant, doch einige Arbeiten über Isotopeneffekte auf Radikal-und/oder konzertierte Reaktionen sind im Zusammenhang mit dieser Arbeit von großem Interesse.

Der Einfluß von Deuterium bei einer Änderung der Hybridisierung an einem reaktiven Zentrum im Verlauf einer radikalischen Reaktion konnte in verschiedenen Arbeiten gezeigt werden, die alle belegen, daß Deuterium immer Zentren mit geringerem s-Charakter bevorzugt.

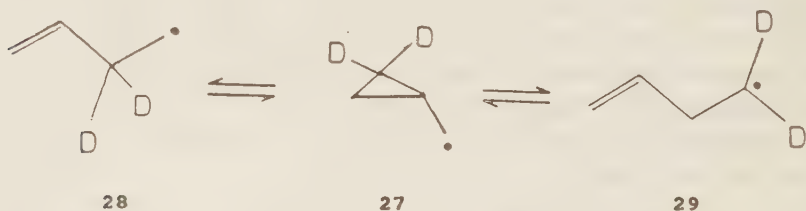
So untersuchten Zavitsas und Seltzer⁵⁶⁾ den KIE auf den Zerfall des Radikals **26**:



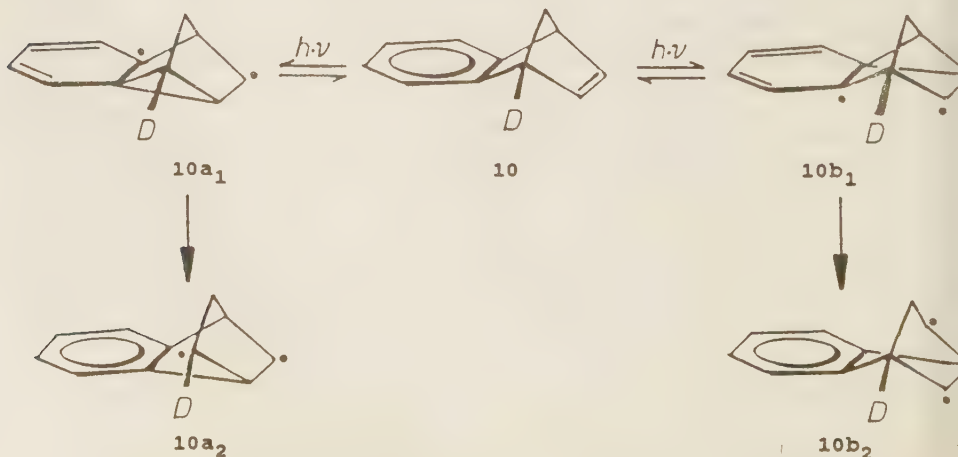
Bei dieser Reaktion wurde ein $k_H/k_D = 1,17$ pro Deuterium gefunden, das heißt, Deuterium bevorzugt das sp^3 -Zentrum im Acetophenon gegenüber dem sp^2 -Zentrum im Methylradikal.

Auch umgekehrt läßt sich dieser Effekt beobachten. Bei der Polymerisation von Styrol, bei der ein Hybridisierungswechsel von sp^2 nach sp^3 stattfindet, steigt die Reaktionsgeschwindigkeit für deuteriertes Styrol an⁵⁷⁾.

Andere Arbeiten beschäftigen sich mit dem Isotopeneffekt auf Gleichgewichtsreaktionen mit radikalischen Zwischenstufen. Ein Beispiel dafür ist der von Montgomery⁵⁸⁾ und Ingold⁵⁹⁾ beobachtete Isotopeneffekt auf die Ringöffnung des Cyclopropylcarbinylradikals **27**. Bei dieser Reaktion wurde eine Bevorzugung des Bindungsbruchs einer nicht isotop substituierten Bindung unter Bildung des Radikals **28** gegenüber der Bildung von **29** beobachtet, da sich in **28** Deuterium nicht am sp^2 -hybridisierten Radikalzentrum befindet:

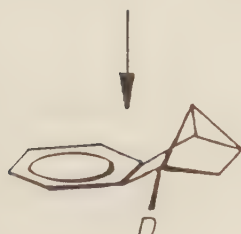


Auch die Regioselektivität der Di- π -Methan-Umlagerung von **10** kann durch den Einfluß von Deuterium auf Radikale und Bevorzugung von Zentren mit kleinerem s-Charakter begründet werden^{16b)}:





11a



11b

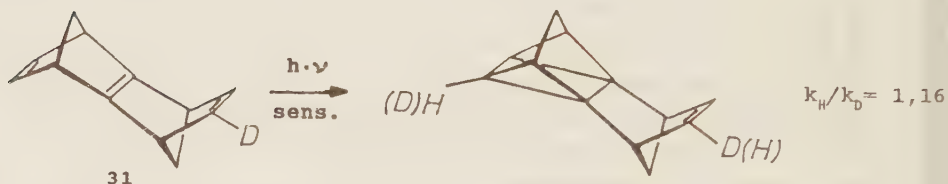
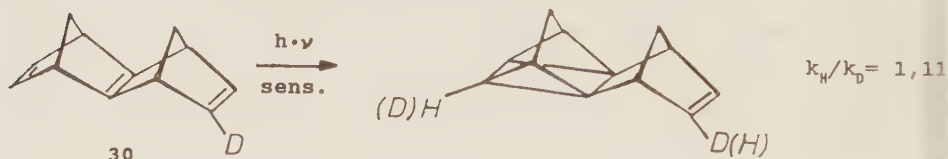
Da diese Reaktion die relativ hohe Quantenausbeute $\Phi=0,58$ zeigt¹⁹⁾, sollte der Isotopeneffekt auf die Gleichgewichtseinstellung zwischen **10** und **10a**₁, beziehungsweise **10b**₁, die nach Montgomery⁵⁸⁾ und Ingold⁵⁹⁾ **10a**₁ bevorzugen sollte, in erster Näherung zu vernachlässigen sein. Da sich in **10a**₁ Deuterium an einem Cyclopropan befindet und in **10b**₁ an einem reinen sp³-Zentrum, also einem Zentrum mit geringerem s-Charakter, sollte **10b**₁ gegenüber **10a**₁ bevorzugt sein. Damit sollte auch, da die Reaktion von **10a**₂ beziehungsweise **10b**₂ zu **10** nicht möglich ist¹⁴⁾, das Produkt **11b** bevorzugt sein, was experimentell bestätigt wurde¹⁶⁾.

Dieser Isotopeneffekt wurde auch, in umgekehrter Richtung, für die Photoisomerisierung von **12** erwartet¹⁹⁾ und experimentell bestätigt^{19,20)}, wobei sich diesmal zusätzlich der von Montgomery⁵⁸⁾ und Ingold beobachtete Effekt auf die Ringöffnung von Cyclopropylcarbinyllradikalen zugunsten des aus dem Isotopeneffekt auf Radikale erwarteten Produkts auswirkte, so daß der Isotopeneffekt größer als für **10** war.

Der kleinere regiospezifische Isotopeneffekt auf die Photoisomerisierung von **14** ist damit zu erklären, daß bei diesem Molekül nicht mehr ausschließlich die Reaktivität von Zwischenstufen von Bedeutung ist, sondern auch photophysikalische Prozesse wie strahlungslose Desaktivierung an Bedeutung gewinnen, so daß der Isotopeneffekt kleiner wird. Die etwa um den Faktor zehn verringerte Quantenausbeute von **14** gegenüber **12** impliziert die zunehmende Bedeutung der strahlungslosen Prozesse, was sich auch an der gegenüber der undeutierten Verbindung deutlich höheren Quantenausbeute zeigt¹⁹⁾.

Die an den Benzobicyclo[2.2.n.]dienen **10**, **12** und **14** gemessenen Regioselektivitäten deuten auf den radikalischen Mechanismus der Di- π -Methan-Umlagerung hin.

Bei konzertierten Reaktionen gilt nicht mehr die Bevorzugung von Zentren mit möglichst geringem s-Charakter für Deuterium, die für Radikalreaktionen charakteristisch ist. So konnte Paquette für die photochemisch induzierte [2+2]-Cycloaddition der Sesquiorbornadiene **30** und **31** zeigen, daß bei dieser Reaktion das undeuterierte Reaktionszentrum bevorzugt wird⁶⁰:



Der Vergleich zwischen radikalischen und konzertierten Reaktionen zeigt, daß Isotopeneffekte bei diesen Arten von Reaktionen in entgegengesetzter Richtung wirken, so daß aus Isotopeneffekten Rückschlüsse auf Reaktionsmechanismen gezogen werden können.

1.2.4. Die Di- π -Methan-Umlagerung

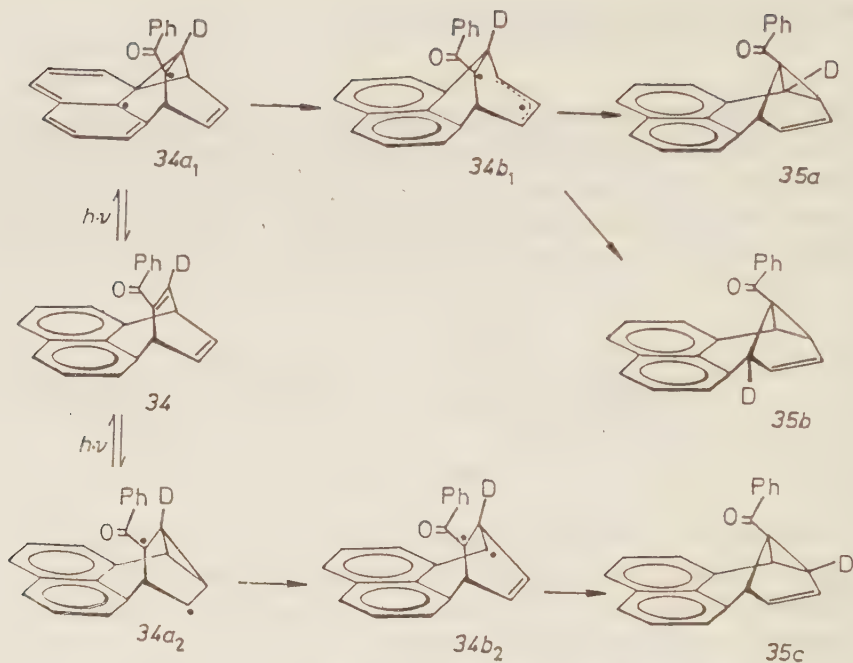
Die erstmals von Zimmerman⁹⁾ beobachtete Di- π -Methan-Umlagerung ist eine photochemische Umlagerung von 1,4-Dienen zu Vinylcyclopropanen. Der allgemeine Mechanismus dieser Umlagerung, der durch zahlreiche experimentelle Befunde bestätigt werden konnte, läßt sich wie folgt darstellen¹⁴⁾:



Die Reaktion weist eine große Bandbreite auf, so können die Doppelbindungen Teil eines aromatischen Systems sein¹⁴⁾ oder eine Doppelbindung kann durch ein Cyclopropan ersetzt werden (Cyclopropyl- π -Methan-Umlagerung)^{10,61)}

Die Biradikale des Typs **32a** oder **32b** müssen nicht notwendigerweise echte Zwischenstufen der Reaktion darstellen, es sollen damit lediglich zwei mögliche Energieminima auf der Reaktionskoordinate dargestellt werden, die das Verständnis der Reaktion erleichtern. Während bei acyclischen Systemen, bei denen die Reaktion aus dem Singulett-Zustand abläuft, keine direkten Beweise für die intermediären Biradikale **32a** und **32b** gefunden wurden, konnte für die aus dem Triplett verlaufende Di- π -Methan-Umlagerung bicyclischer Systeme die Beteiligung derartiger Zwischenstufen direkt nachgewiesen werden.

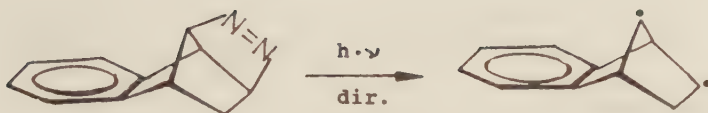
Der Nachweis gelang Demuth und Schaffner am Benzoylnaphthobarren **34**⁶²⁾, dessen mögliche Reaktionswege zunächst dargestellt werden sollen:



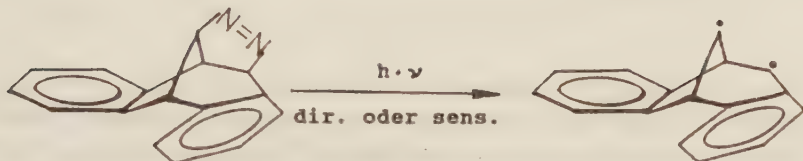
Sowohl direkte als auch sensibilisierte Bestrahlung führt zu allen erwarteten Produkten etwa im Verhältnis **35a:35b:35c** = 60:30:10. Durch ESR-spektroskopische Messungen und Infrarot-Spektren konnten sowohl **34a₁**, als auch **34b₁**, identifiziert werden; weiterhin konnte **34b**, auch durch Laser-Blitzlichtphotolyse nachgewiesen werden. Außerdem wurde gezeigt, daß bei der Reaktion von **34a₁** zu **34b₁** eine Energiebarriere vorhanden ist, und daß diese Reaktion irreversibel ist.

Das Produktverhältnis von **35a** zu **35b** ist nicht auf Isotopeneffekte zurückzuführen, denn das Benzoylallylbiradikal **34b₁** ist nicht symmetrisch und die Benzoylgruppe bevorzugt eine aus dem Ausgangsmaterial vorgegebene Konformation.

Einen weiteren Schritt zur Aufklärung des Mechanismus der Di- π -Methan-Umlagerung lieferten Adam und deLucchi, die am Benzonorbornadien und Dibenzobarrelen die möglichen Biradikale im zweiten Schritt der Reaktion durch Photolyse der entsprechenden Azoverbindungen **36**⁶³⁾ und **37**⁶⁴⁾ darstellten:



36



37

Beide Biradikale reagieren ausschließlich zu Di- π -Methan-Produkten ab, was darauf hinweist, daß, wenn einmal das zweite Biradikal gebildet ist, die Reaktion irreversibel ist.

Im Gegensatz zum zweistufigen Mechanismus wird von Paquette seit einiger Zeit, vor allen Dingen aufgrund der Regioselektivität intramolekular konkurrierender Substituenteneffekte einiger Benzobicyclo[2.2.1]diene⁶⁵⁾, der erste Schritt der Di- π -Methan-Umlagerung als ein konzertierter 1,2-Arylschift betrachtet⁶⁶⁾, der direkt zum zweiten Biradikal führt, das dann ausschließlich das Di- π -Methan-Produkt ergibt. Ähnliche Betrachtungen wurden auch auf der Basis von qualitativen MO-Betrachtungen von Houk⁶⁷⁾ für die Regioselektivität der Di- π -Methan-Umlagerung von aromatensubstituierten Benzobicyclo[2.2.1]dienen⁶⁸⁾ durchgeführt, jedoch ohne eine eindeutige Festlegung auf einen der möglichen Mechanismen.

Für einen zweistufigen biradikalischen Mechanismus bei Benzobicyclo[2.2.n]dienen sprechen insbesondere die Regioselektivität der Reaktion¹⁵⁾ und der Einfluß der Ringgröße¹⁹⁾, da durch größere Flexibilität der Systeme die strahlungslose Desaktivierung des ersten Biradikals der Di- π -Methan-Umlagerung begünstigt wird, was für monocyclische Systeme ebenfalls nachgewiesen wurde⁶⁹⁾.

1.3. Synthesen

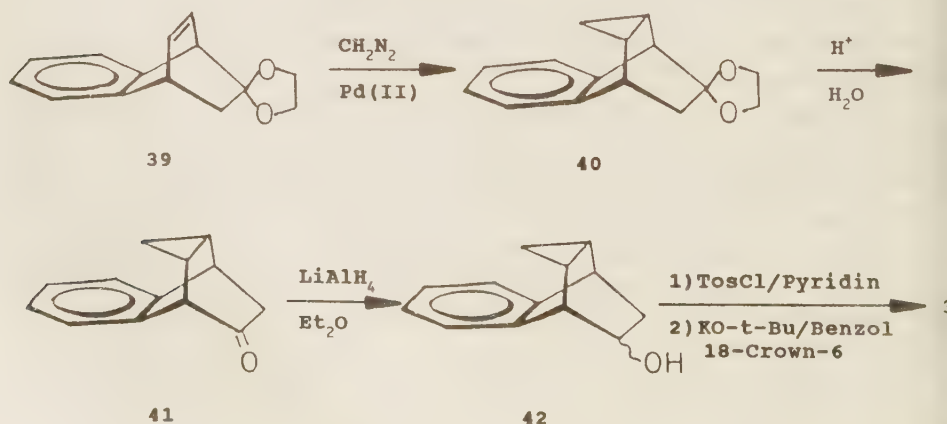
1.3.1. endo-6,7-Benzotricyclo[3.2.2.0^{2,4}]6,8-nonadiene (17) und (38)

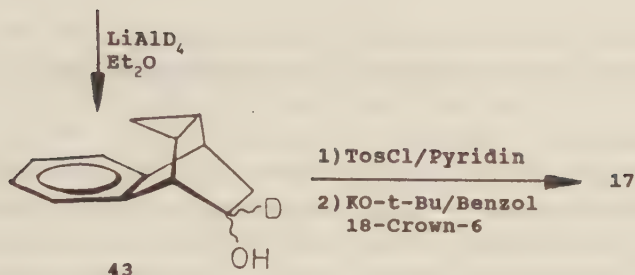
Das deuterierte 8-Deutero-6,7-Benzotricyclo[3.2.2.0^{2,4}]6,8-nonadien **17** sowie das undeuterierte Homologe **38** wurden nicht durch die in der Literatur beschriebene Cyclopropanierung von Benzobarrelen ^{70,71)} dargestellt, da auf diesem Weg **38** erst nach chromatographischer Trennung hätte erhalten werden können. Diese Verbindungen wurden durch eine selbstentwickelte Synthese synthetisiert, die sowohl **17** als auch **38** isomerenrein ergibt.

Als Ausgangsmaterial diente 2,2-Ethylendioxy-5,6-benzobicyclo[2.2.2]5-octen **39**^{19,72)}, das mit Diazomethan¹⁰⁾ und Palladium-II-Acetat als Katalysator⁷³⁾ cyclopropaniert wurde.

Bei dieser Reaktion entsteht ausschließlich das endo-Isomere **40**. Dieser Effekt ist vermutlich auf die starke sterische Hinderung der exo-Seite durch die Acetalfunktion zurückzuführen.

Nach Hydrolyse des Acetals erfolgt die weitere Umsetzung des Ketons **41** zu den Dienen **17** und **38** analog zu einem für ähnliche Verbindungen beschriebenen Reaktionsweg¹⁹⁾:





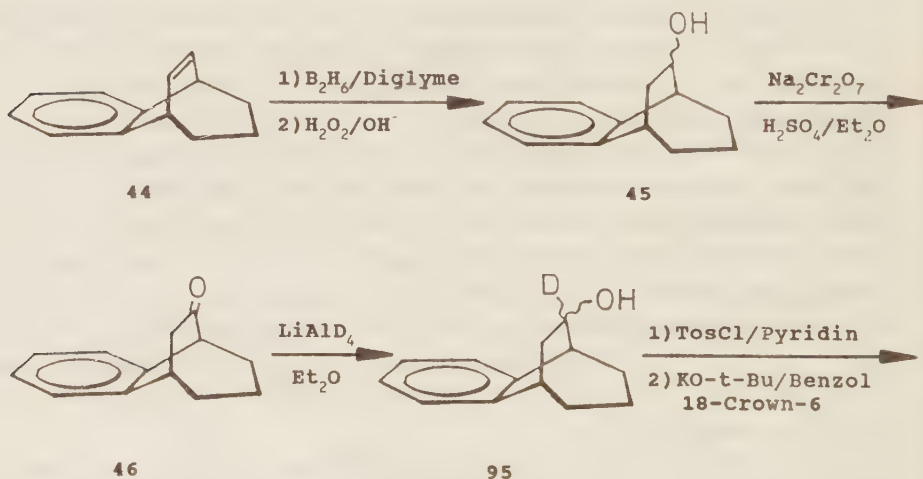
Die Identifizierung des Diens **38** erfolgte aufgrund der Literaturdaten⁷⁰⁾. Die deuterierte Verbindung **17** konnte ebenfalls durch Vergleich der spektroskopischen Daten mit den Daten der undeuterten Verbindung identifiziert werden, und der Deuterierungsgrad wurde $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch mit 99,0% bestimmt. Eine massenspektroskopische Deuteriumbestimmung war nicht möglich, da während der massenspektroskopischen Probenvorbereitung ein teilweiser H-D-Austausch stattfand.

Gegenüber der Literatursynthese hat der durchgeführte Reaktionsweg die Vorteile, daß mit dem Keton **41** eine Zwischenstufe dargestellt werden kann, aus der sich sowohl das deuterierte als auch das undeuterte Produkt herstellen lassen, und daß wegen der Regioselektivität der Cyclopropanierung keine Trennung der exo-endo-Cyclopropanisomeren nötig ist. Die Gesamtausbeute für die Reaktion von **39** nach **17** beträgt 38%, wobei sich vor allen Dingen die für diese Art von Reaktion gute Ausbeute im letzten Schritt von 46% auswirkt.

Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum zeigt die Deuteriumsubstitution einen bemerkenswerten β -Isotopeneffekt auf die chemische Verschiebung der Kohlenstoffatome C 1 und C 5, die eine Differenz von 0,03 ppm zeigen, während die Deuterierung in der Vinylposition keinen Effekt zeigt.

1.3.2. 8-Deutero-6,7-benzobicyclo[3.2.2]6,8-nonadien (16)

Die Darstellung von **16** erfolgte, nachdem andere Synthesewege nicht erfolgreich waren, durch Hydroborierung/Oxidation der un-deutერიerten Verbindung **44**¹⁹⁾ mit Natriumborhydrid-Bortrifluorid-Etherat in Diethylenglykoldimethylether⁷⁴⁾. Anschließend erfolgte die Oxidation des so erhaltenen Alkohols mit Chromsäure im Zweiphasensystem Chromsäure/Ether⁷⁵⁾ und Reduktion des daraus entstehenden Ketons **46** mit Lithiumaluminiumdeuterid zum deutერიerten Alkohol **95**. Daraus kann durch Tosylierung und anschließende Eliminierung mit Kalium-t-butylat und 18-Crown-6 in Benzol¹⁹⁾ das gewünschte Produkt **16** erhalten werden:



Die Gesamtausbeute für diese Reaktionssequenz beträgt, ausgehend von **44**, 19%, wobei die Hydroborierung mit einer Ausbeute von 91% abläuft. Im letzten Schritt ist eine maximale Ausbeute von 34% erreichbar. Besonders bei dieser Verbindung muß bei der Eliminierungsreaktion auf saubere Ausgangsmaterialien und wasser- sowie sauerstofffreie Reaktionsbedingungen geachtet werden, da Spuren von Wasser die Ausbeute unter 10% sinken lassen oder die Reaktion sogar ganz ausbleibt.

Der Deuterierungsgrad von **16** ist mit 99,6% sehr gut, allerdings konnte er nur aus dem 1H -NMR-Spektrum bestimmt werden, da auch

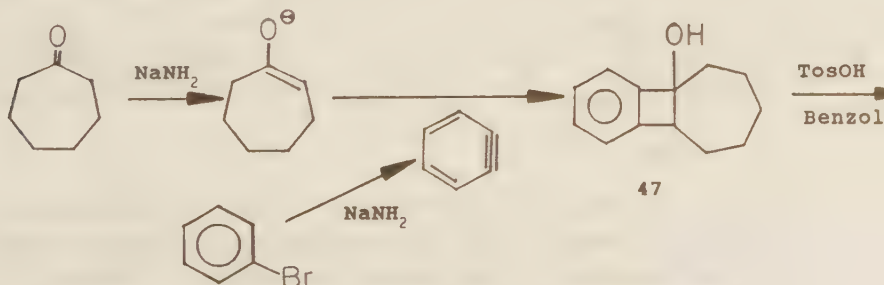
hier bei der massenspektroskopischen Probenvorbereitung ein partieller H-D-Austausch stattfand.

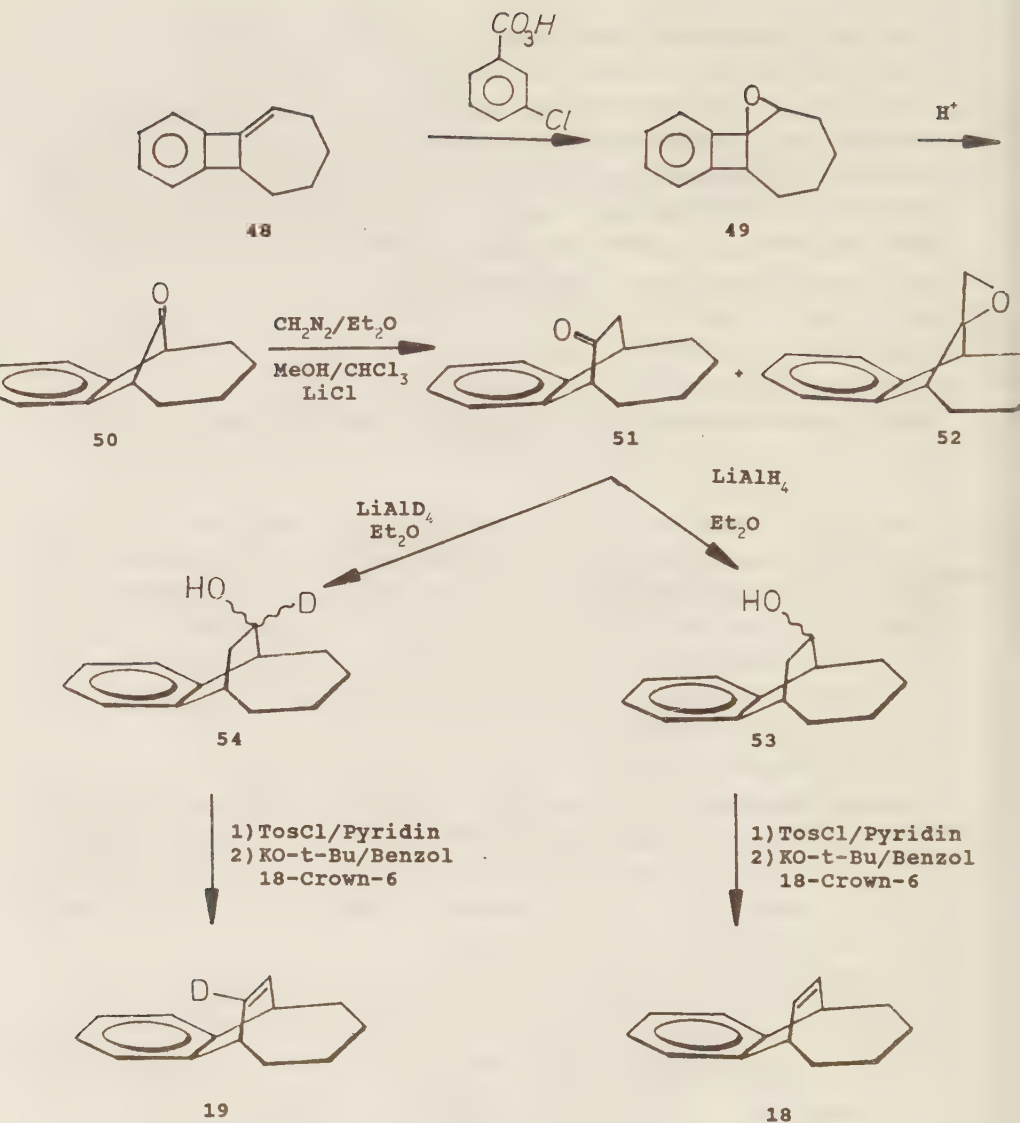
Eine Versuch zur Synthese des Alkohols **45** aus **44** über Epoxidierung von **44** mit m-Chlorperbenzoesäure⁷⁶⁾ und anschließender Reduktion des Epoxids verlief nicht befriedigend. Die Reduktion des Epoxids gelang nur mit Lithiumaluminiumhydrid in siedendem Tetrahydrofuran bei einer Reaktionszeit von 4 Tagen mit Ausbeuten von etwa 40%, wobei ein sehr unreines Produkt entstand, so daß dieser Reaktionsweg verworfen wurde.

1.3.3. 7,8-Benzobicyclo[4.2.2]7,9-decadiene (**18**) und (**19**)

Die einzige Erwähnung in der Literatur hat Verbindung **18** bisher in einer Arbeit von Lipkin⁷⁷⁾ gefunden. Bei der Reaktion von Naphthalin und Natrium in Tetrahydrofuran entsteht Natriumnaphthalenid, das mit 1,4-Dichlorbutan ein Produktgemisch ergibt, das **18** mit einem Anteil von 7% enthält. Da diese Synthese für präparative Zwecke ohne Bedeutung ist, mußte ein anderer Syntheseweg gefunden werden.

Die in dieser Arbeit entwickelte Synthese geht vom [2+2]-Cycloadditionsprodukt von Dehydrobenzol mit Cycloheptanon-Enolat **47** aus⁷⁸⁾, das mit Toluolsulfonsäure in Benzol zum Alken **48** umgesetzt werden kann. Dieses Verfahren zeigte eine bessere Ausbeute als die ebenfalls in der Literatur⁷⁹⁾ beschriebene Eliminierung mit Phosphoroxychlorid:





Das Alken **48** wird anschließend mit *m*-Chlorperbenzoesäure⁷⁶⁾ in das Epoxid **49** umgewandelt, das säurekatalysiert durch Adsorption an saurem Aluminiumoxid zum Keton **50** umgelagert wird⁸⁰⁾.

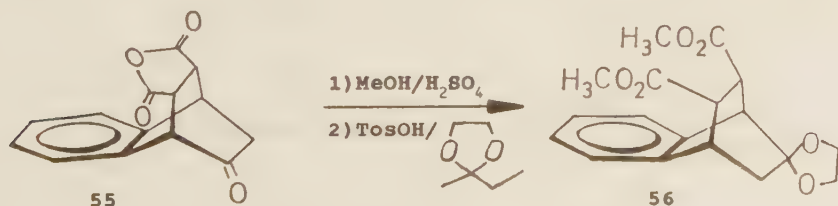
Die nachfolgende Ringerweiterung zu **51** wurde mit Diazomethan in etherischer Lösung⁸¹⁾ mit Chloroform und Methanol als Lösungsmittel und Lithiumchlorid als Katalysator in Analogie zu einer Vor-

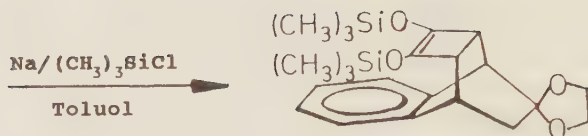
schrift von Shechter et al.⁸²⁾ für ein ähnliches System durchgeführt. Dabei entstand neben dem gewünschten Keton **51**, das mit 50%-iger Ausbeute gebildet wurde, ein zweites Produkt mit dem gleichen Molekulargewicht mit einer Ausbeute von 19%. Dieses Produkt wurde aufgrund seiner spektroskopischen Daten als das Epoxid **52** identifiziert, wobei nicht zugeordnet werden konnte, ob es sich um das exo- oder endo-Produkt handelt. Die präparative Trennung von **51** und **52** erwies sich zunächst als schwierig, konnte jedoch durch Chromatographie an basischem Aluminiumoxid erreicht werden. Die weitere Umsetzung von **51** zu den Alkoholen **53** und **54** und der nachfolgende Eliminierungsschritt zu den Alkenen **18** und **19** erfolgte nach den üblichen Methoden¹⁹⁾, wobei die Eliminierungsreaktion mit 50% eine sehr gute Ausbeute zeigte. Die Gesamtausbeute für diese Reaktionssequenz betrug, ausgehend von **47** 12,5%. Die Reaktion von Cycloheptanon-Enolat mit Dehydrobenzol zu **47** konnte mit einer Ausbeute von 91% (bezogen auf eingesetztes Brombenzol) durchgeführt werden.

Dieser Syntheseweg aus den käuflichen Ausgangsmaterialien Brombenzol und Cycloheptanon ist daher auch für präparative Zwecke interessant.

Die Identifizierung der Produkte **18** und **19** erfolgte aufgrund ihrer ¹H-NMR, ¹³C-NMR, IR, UV und Massenspektren.

Vor Ausarbeitung des beschriebenen Synthesewegs wurden einige andere Versuche zur Synthese von **18** und **19** unternommen. Zunächst wurde versucht, Verbindung **18** durch Ringöffnung des Cyclobutanrings in **57** darzustellen, das ausgehend vom Diels-Alder Addukt von β -Naphthol und Maleinsäureanhydrid⁸³⁾ synthetisiert wurde. Veresterung mit Methanol/Schwefelsäure, säurekatalysierte Reaktion mit 2-Methyl-2-ethyl-1,3-dioxolan⁸⁴⁾ zum Acetal **56** und eine anschließende modifizierte Acyloin-Kondensation mit Natrium und Trimethylchlorsilan⁸⁵⁾ in Toluol führte zu **57**:

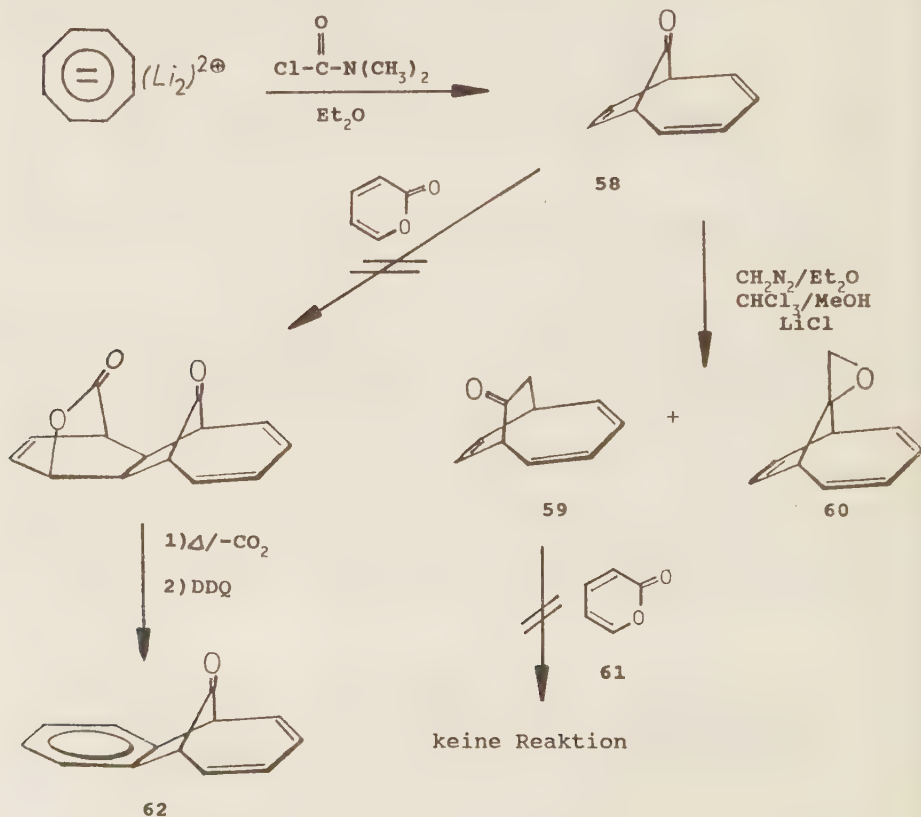




57

Die vorgesehene Ringöffnung von 57 ließ sich jedoch weder thermisch noch photochemisch erreichen, so daß dieser Syntheseweg nicht zum Erfolg führte.

Ein weiterer Syntheseversuch ging vom Bicyclo[4.2.1]octatrien-9-on 58 aus, das durch Kondensation von Dilithiumcyclooctatetraenid mit Dimethylcarbamoylchlorid erhalten werden konnte⁸⁶⁾:

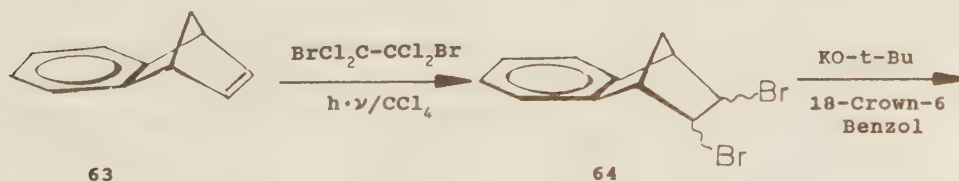


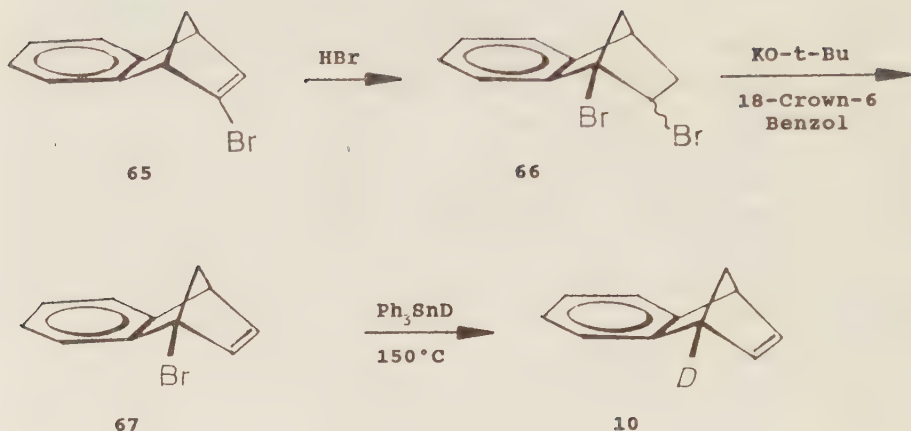
Durch Cycloaddition von **58** mit α -Pyron **61**⁸⁷⁾, anschließender CO_2 -Abspaltung und Aromatisierung sowie katalytischer Hydrierung von **62** sollte Keton **50** dargestellt werden. Diese von Paquette⁸⁸⁾ beschriebene Reaktionssequenz blieb jedoch erfolglos, da schon die Cycloaddition mit α -Pyron nicht durchführbar war. Ebenso wenig konnte das ringerweiterte Keton **59** mit α -Pyron zur Reaktion gebracht werden. Die Cycloaddition von α -Pyron an **58** stellt eine für diese Verbindung ungewöhnliche Reaktion dar, da α -Pyron in der Regel nur mit sehr reaktiven Dienophilen wie Maleinsäureanhydrid⁸⁹⁾ oder aber unter hohem Druck⁹⁰⁾ Diels-Alder-Reaktionen eingeht.

Auch ein direkter Weg zu **18** durch Cycloaddition von 1,3-Cyclooctadien mit Benzochinon oder Dehydrobenzol konnte wegen der geringen Reaktivität des Cyclooctadiens nicht durchgeführt werden.

1.3.4. 5,6-Benzobicyclo[2.2.1]2,5-heptadiene (**10**) und (**21**)

Das 1-Deutero-5,6-benzobicyclo[2.2.1]2,5-heptadien **10** wurde, mit einigen Modifikationen, entsprechend der Literatursynthese^{17b)} dargestellt:

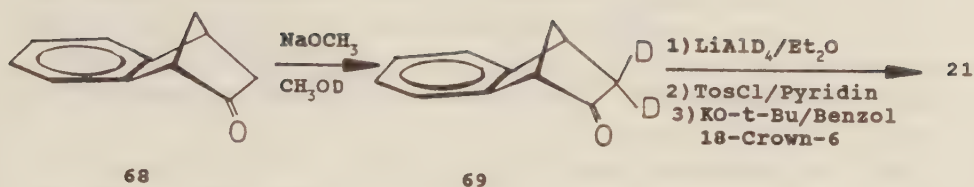




Die Bromierung von Benzonorbornadien **63**⁹¹⁾ zu **64** wird radikalisch durchgeführt⁹²⁾, wobei die Bromradikale durch Photolyse von 1,2-Dibrom-1,1,2,2,-tetrachlorethan mit sichtbarem Licht erzeugt werden. Die anschließende Eliminierung zu **65** erfolgte mit Kalium-*t*-butylat und 18-Crown-6 in Benzol¹⁹⁾. Diese Methode zeigt gegenüber der Literatursynthese⁹²⁾ eine höhere Ausbeute. Die Umlagerung von **65** zu **66** wird durch 24-stündiges Erhitzen mit 48%-iger Bromwasserstoffsäure erreicht⁹³⁾, die anschließende Eliminierung zu **67** wird ebenfalls mit Kalium-*t*-butylat und 18-Crown-6 in Benzol erreicht.

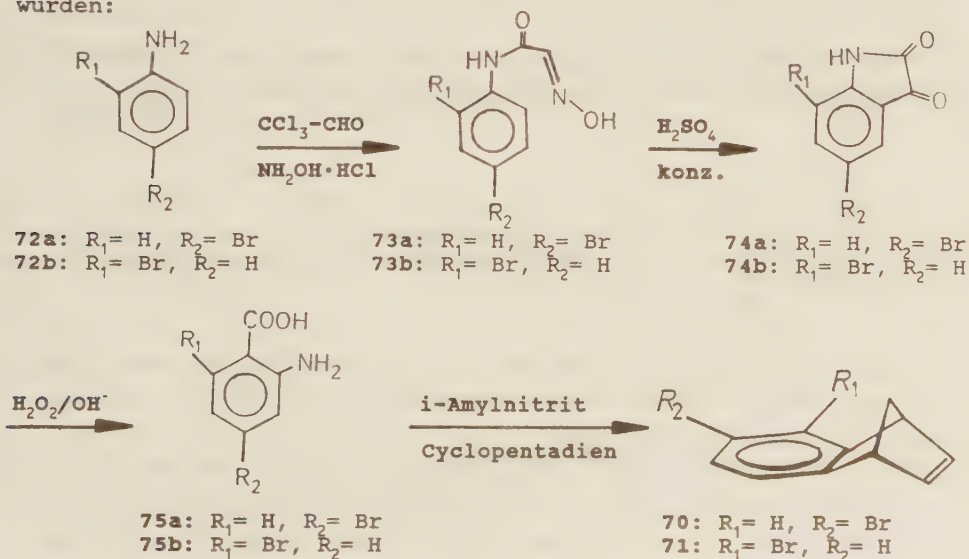
Die Deuterierung von **67** zu **10** erfolgt nicht, wie in der Literatur beschrieben^{17b)}, über eine Grignardreaktion, sondern mit Triphenylzinndeuterid⁹⁴⁾. Mit dieser Methode ergibt sich ein Deuterierungsgrad von 89,1%, etwa 10% mehr als der in der Literatursynthese erreichte Wert. Die Gesamtausbeute für diese Reaktionssequenz betrug, ausgehend von **63**, 18%.

Die Synthese von **21** erfolgte, wegen des geringen Deuterierungsgrads, ebenfalls nicht nach der Literatursynthese²¹⁾, sondern ging vom 5,6-Benzobicyclo[2.2.1]5-hepten-2-on **68**⁹⁵⁾ aus:



Das Keton **68** wurde in α -Stellung durch eine basenkatalysierte H-D-Austauschreaktion⁹⁶⁾ zu **69** deuteriert, wobei sich, nach dreimaligem Austausch, ein Gesamtdeuterierungsgrad von 96,2% ergibt. Die weiteren Reaktionen, Reduktion mit Lithiumaluminiumdeuterid, Tosylierung und Eliminierung zu **21** sind für das undeuterierte Keton **68** bereits beschrieben¹⁹⁾. Der Gesamtdeuterierungsgrad beträgt 93,4% und die Ausbeute, ausgehend von **68**, 23%.

Die im Aromaten deuterierten Verbindungen **22** und **23** sollten aus den entsprechenden Bromiden **70** beziehungsweise **71** dargestellt werden, die nach dem folgenden Reaktionsschema synthetisiert wurden:



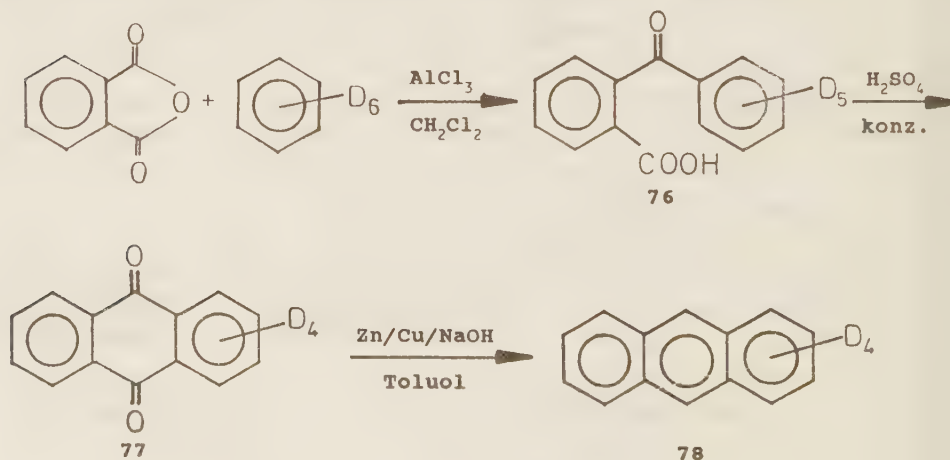
Die Synthese der Anthranilsäuren **75**⁹⁷⁾ erfolgte, ausgehend von den Anilinen **72**, durch Reaktion mit Chloralhydrat und Hydroxylamin-Hydrochlorid zu den α -Nitrosoacetaniliden **73**. Die an-

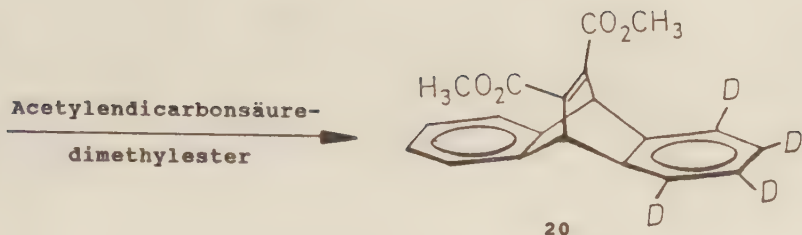
schließende Cyclisierung zu den Isatinen **74** wurde mit konzentrierter Schwefelsäure erreicht⁹⁸⁾. Diese wurden durch Oxidation mit alkalischer Wasserstoffperoxid-Lösung zu den Anthranilsäuren **75** umgesetzt⁹⁹⁾, die schließlich mit Isoamylnitrit und Cyclopentadien in Methylenchlorid⁹¹⁾ zu den Arin-Diels-Alder Addukten **70** und **71** umgesetzt wurden.

Sämtliche Versuche, diese Bromide zu den entsprechenden deuterierten Verbindungen umzusetzen, schlugen jedoch fehl. Weder mit Triphenylzinndeuterid (thermisch und photochemisch) noch durch Umsetzung der Bromide mit Butyllithium und anschließender Reaktion mit Methanol-D₁ oder D₂O konnte eine Deuterierung erreicht werden, so daß die im Aromaten deuterierten Benzonorbornadiene nicht dargestellt werden konnten.

1,3,5, 9,10,11,12-Tetradeutero-2,3-dicarbomethoxy-5,6,7,8-dibenzobicyclo[2.2.2]2,5,7-octatrien (**20**)

Die Darstellung des deuterierten Dicarbomethoxydibenzobarrelens **20** erfolgte ausgehend von Phthalsäureanhydrid und Benzol D₆:



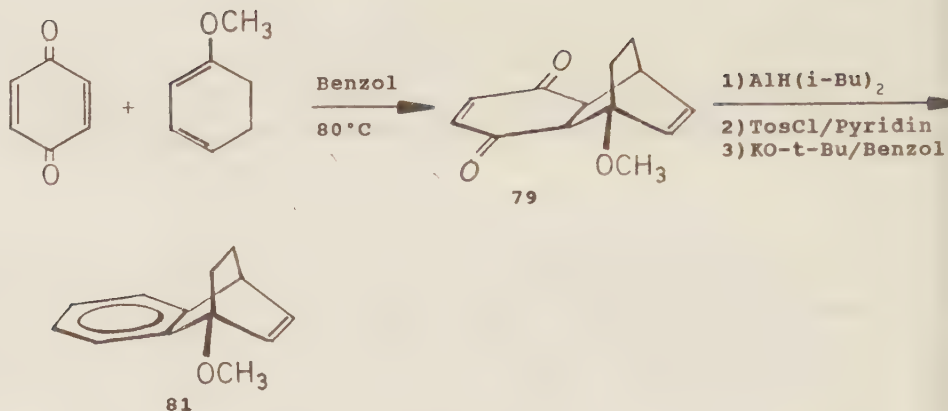


Diese Ausgangsmaterialien werden in einer Friedel-Crafts-Reaktion zum Pentadeutero-2-benzoylbenzophenon **76** umgesetzt¹⁰⁰⁾. Anschließend erfolgt eine Cyclisierung mit konzentrierter Schwefelsäure zum Deuteroanthrachinon **77**. Die nachfolgende Reduktion zum Anthracen **78** erfolgt nach einer Vorschrift von Martin¹⁰¹⁾ mit durch etwas Kupfer aktiviertem Zink im Zweiphasensystem Toluol/Natronlauge. Die abschließende Cycloaddition des Anthracens mit Acetylendicarbonsäuredimethylester erfolgt nach einem modifizierten Verfahren von Diels und Alder¹⁰²⁾.

Die Gesamtausbeute dieser Reaktionssequenz betrug nur 2% und der Gesamtdeuterierungsgrad betrug 91,7%. Die Identifizierung des Produkts **20** erfolgte durch Vergleich der physikalischen und spektroskopischen Daten mit den Daten der undeutერიerten Verbindung^{15b, 102)}.

1.3.6. Syntheseveruche zu Benzobicyclo[2.2.2]2,5-octadienen

Zur Synthese des 1-Deutero-5,6-benzobicyclo[2.2.2]2,5-octadiens **24** wurden verschiedene Methoden zum Ringaufbau erprobt. Ausgehend vom Diels-Alder-Addukt von 1-Methoxy-1,3-cyclohexadien mit Benzochinon **79**¹⁰³⁾ konnte nach Reduktion mit Diisobutylaluminiumhydrid und anschließender Eliminierung zum Aromaten¹⁹⁾ das 1-Methoxy-5,6-benzobicyclo[2.2.2]2,5-octadien **81** erhalten werden:

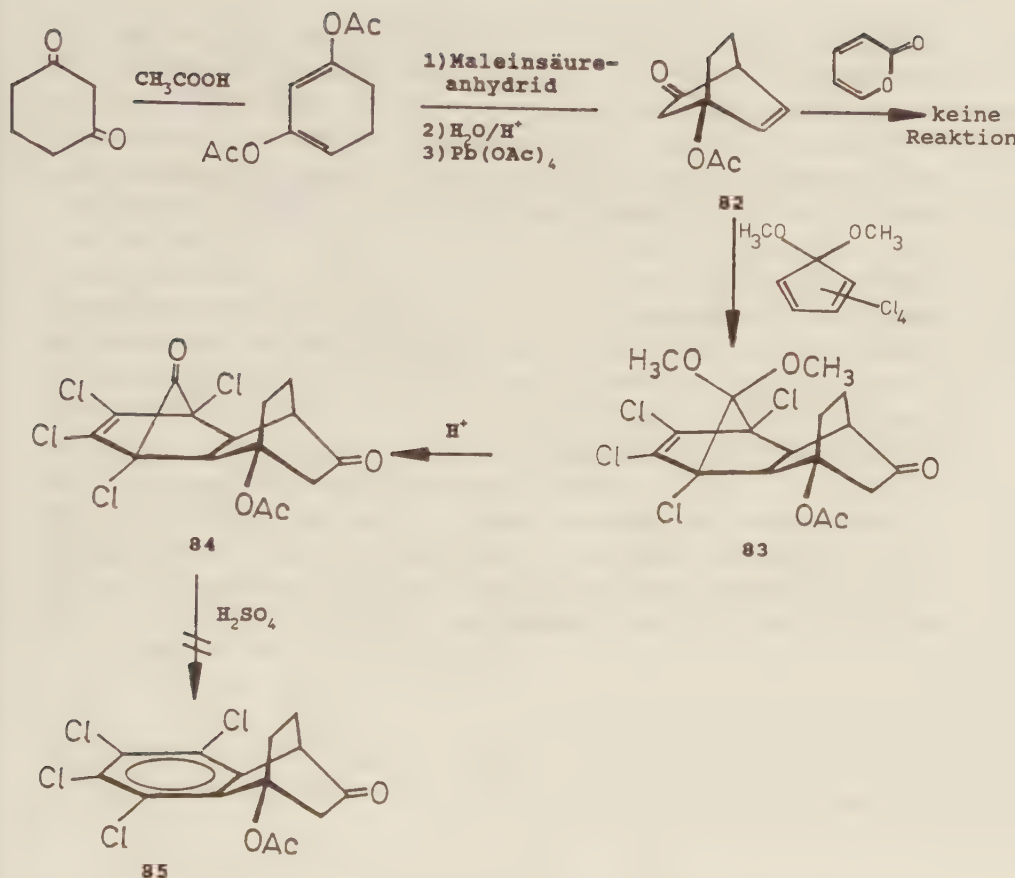


Anschließende Versuche, die Methoxygruppe mit Zinn-IV-chlorid und Acetanhydrid zum Acetat, mit Zinn-IV-chlorid und Acetylchlorid zum Chlorid oder mit Zinn-IV-chlorid und Acetylbromid zum Bromid umzusetzen, die beim 1-Methoxy-bicyclo[2.2.2]octan zu den gewünschten Produkten führten¹⁰⁴⁾, schlugen jedoch ebenso fehl wie die Versuche der direkten Deuterierung mit Zinn-IV-chlorid und Lithiumaluminiumdeuterid oder Triphenylzinndeuterid, so daß auf diesem Weg das gewünschte Produkt nicht erhalten werden konnte.

Auch andere Versuche zur Darstellung von **24**, die von 1-substituierten Cyclohexadienen ausgingen, waren nicht erfolgreich.

So konnte zwar 1-Brom-1,3-cyclohexadien durch Ringöffnung von 6,6-Dibrombicyclo[3.1.0]hexan¹⁰⁵⁾ zum 2,3-Dibromcyclohexen¹⁰⁶⁾ und anschließender Eliminierung mit Chinolin¹⁰⁷⁾ dargestellt werden, doch eine Cycloaddition mit Benzochinon oder Dehydrobenzol war nicht durchführbar.

Auch die Syntheseveruche über 1-Acetoxy-bicyclo[2.2.2]5-octen-2-on **82**, das aus dem in situ hergestellten 1,3-Diacetoxycyclohexadien durch Cycloaddition mit Maleinsäureanhydrid und anschließender Decarboxylierung erhalten wurde¹⁰⁸⁾, war nicht erfolgreich, da diese Verbindung nicht mit α -Pyron kondensiert werden konnte:



Die Cycloaddition mit 1,2,3,4-Tetrachlor-5,5-dimethoxycyclopentadien zu 83 und die anschließende Acetalhydrolyse zu 84, die für ähnliche Verbindungen erfolgreich war¹⁰⁹⁾, scheiterte an der Undurchführbarkeit der Decarbonylierung zu 85.

Andere Syntheseversuche gingen von Naphthalinderivaten aus. Die Reaktionen von 1-Brom- oder 1-Chlornaphthalin sowie von 1-Brom-2-naphthol mit Maleinsäureanhydrid lieferten keine Diels-Alder-Addukte.

Am 2-Naphthol wurde ein H-D-Austausch in 1-Stellung mit D_2O versucht¹¹⁰⁾, doch auch nach mehrmaligem Austausch zeigte das anschließend dargestellte Addukt mit Maleinsäureanhydrid einen

massenspektroskopischen Deuterierungsgrad unter 20%, so daß auch diese Methode synthetisch nicht verwertbar war.

Bei den Syntheseversuchen zu **25** traten ähnliche Schwierigkeiten auf, wobei für diese Verbindung ausschließlich Synthesewege erprobt wurden, die von 1,4-disubstituierten Cyclohexadienen ausgingen. Der erste Versuch ging von 1,4-Diethoxy-1,3-cyclohexadien¹¹¹⁾ aus, das jedoch sowohl mit Benzochinon als auch mit Dehydrobenzol ausschließlich Aromatisierung zum 1,4-Diethoxybenzol ergab. In situ dargestelltes 1,4-Diacetoxy-1,3-cyclohexadien¹⁰⁸⁾ konnte zwar mit Maleinsäureanhydrid kondensiert werden, doch die weitere Reaktion des Addukts war, ähnlich wie bei Verbindung **82** nicht möglich.

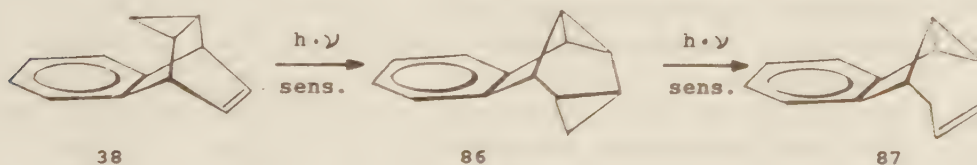
Ein letzter Syntheseversuch ging vom 1,4-Dideutero-1,4-cyclohexandiol aus, das durch Lithiumaluminiumdeuterid-Reduktion von 1,4-Cyclohexandion gewonnen wurde¹¹²⁾, doch bei allen Versuchen zur Eliminierung des Diols zum Dien und der anschließenden Cycloaddition mit Benzochinon oder Dehydrobenzol konnte das gewünschte Produkt nicht nachgewiesen werden.

1.4. Photoisomerisierungen

1.4.1. Sensibilisierte Bestrahlung der endo-6,7-Benzobicyclo[3.2.2.0^{2,4}]6,8-nonadiene (**17**) und (**38**)

Die präparative Bestrahlung der undeuterten Verbindung **38** ist in der Literatur beschrieben⁷⁰⁾, wurde aber, um ¹H-NMR-Spektren zum Vergleich mit der deuterierten Verbindung zu erhalten, nochmals wiederholt. Die Photoreaktion wurde in Aceton mit Sunlight-Phosphor-Lampen bei 300 nm in einem Quarzgefäß durchgeführt, die Konzentration von **38** betrug 6×10^{-3} mol/l.

Schon nach etwa 3 Minuten konnte das Auftauchen des Photoprodukts **86** beobachtet werden. Nach etwa 30 Minuten begann die Bildung des aus einer Cyclopropyl-Allyl-Umlagerung aus **86** entstehenden Sekundärprodukts **87**, das beschrieben ist⁷⁰⁾, aber in dieser Arbeit nicht weiter untersucht wurde:



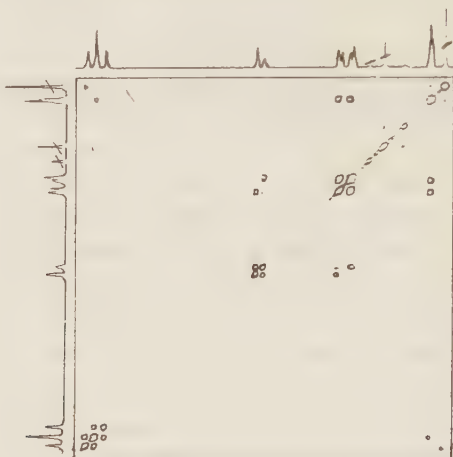
Nach 120 Minuten wurde die Bestrahlung abgebrochen, da zu diesem Zeitpunkt die Reaktion von **86** zu **87** gegenüber der gewünschten Reaktion von **38** zu **86** etwa mit gleicher Effizienz ablief. Zu diesem Zeitpunkt betrug das Verhältnis von **38** zu **86** zu **87** etwa 20:65:15. Das stimmt mit den Ergebnissen von Holstein¹¹³⁾ überein, der den maximalen Anteil von **86** am Produktgemisch mit 68% bestimmen konnte.

Nach der Trennung des Produktgemischs mittels HPLC wurden die Spektren von **86** aufgenommen.

Das ¹³C-NMR-Spektrum und das ¹H-NMR-Spektrum sowie das IR-, Massen- und UV-Spektrum stimmen mit den Literaturwerten überein¹¹³⁾. Die Zuordnung der Signale im ¹H-NMR-Spektrum mußte aufgrund des bei 400 MHz gemessenen homoskalar korrelierten 2-D-¹H-NMR-

Spektrums des deuterierten Photoprodukts (Abbildung 1) und des ^1H -NMR-Spektrums des deuterierten Photoprodukts geändert werden.

Abbildung 1:

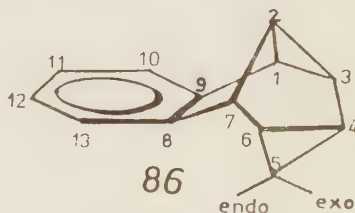


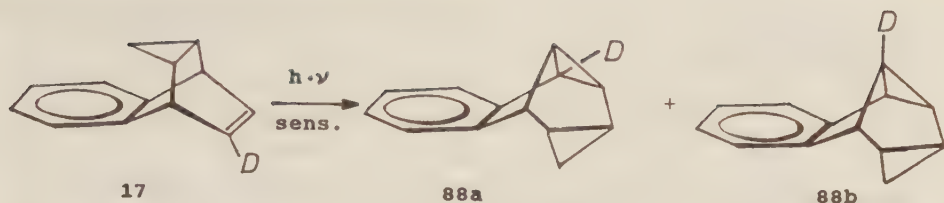
Im Bereich der aliphatischen Protonen zeigen sich 7 Signale. Das Signal bei 0,33 ppm wurde, wie auch von Holstein¹¹³⁾, den Cyclopropanprotonen H(5) (exo und endo) zugeordnet.

Aus dem ^1H -NMR-Spektrum des deuterierten Photoprodukts war ersichtlich, daß die Signale bei 2,10 ppm und 3,64 ppm den Protonen H(1) und H(2) zuzuordnen sind, aus dem 2-D-Spektrum in Abbildung 1 war über die Kopplung eine Zuordnung möglich.

Das Signal des benzyllischen Protons H(7) bei 3,78 ppm koppelt mit dem Signal bei 3,64 ppm und dem Signal von H(6) bei 2,15 ppm. Das Signal von H(1) bei 2,10 ppm koppelt nur mit dem Signal bei 1,85 ppm (H(3)). Daraus kann das Signal bei 3,64 ppm H(2) und das Signal bei 2,10 ppm H(1) zugeordnet werden. Aus der weiteren Analyse können das Proton H(4) (1,92 ppm) und H(6) (2,15 ppm) zugeordnet werden. Alle aus dem in Abbildung 1 abgebildeten 2-D-NMR-Spektrum entnommenen Kopplungen sind im experimentellen Teil angegeben.

Die Bestrahlung des deuterierten Diens 17 erfolgte unter den gleichen Bedingungen wie die Bestrahlung von 38, doch es waren zwei Di- π -Methan-Produkte möglich:





Das Verhältnis von **88a** zu **88b** wurde aus dem ^1H -NMR und ^2H -NMR-Spektrum bestimmt. Im ^1H -NMR-Spektrum werden dazu zunächst die Integralwerte der undeuterten Verbindung auf ein Signal normiert, in diesem Fall auf das Signal von H(7) bei 3,74 ppm. Die Höhe dieses Signals wird durch die Höhe aller anderen Signale dividiert, daraus ergeben sich Korrekturfaktoren, aus denen sich die zu erwartenden Signalhöhen für die deuterierte Verbindung berechnen lassen.

Die Intensitäten der Signale bei 3,64 ppm und 2,10 ppm sind kleiner als die berechneten Werte, die anderen Signalhöhen stimmen im Rahmen der Meßgenauigkeit mit den berechneten Signalhöhen überein. Anschließend wird von den gemessenen Signalhöhen für H(1) und H(2) noch der Anteil, der aus undeutertem Ausgangsmaterial stammt, abgezogen. Das Signal bei 3,64 ppm zeigt eine relative Fläche von 0,583, das Signal bei 2,10 ppm eine Fläche von 0,417.

Im ^2H -NMR-Spektrum sind zwei Signale bei 3,64 und 2,10 ppm im Verhältnis 0,414 zu 0,586 zu beobachten. Aus dem Mittelwert dieser Werte läßt sich ein Verhältnis von **88a** zu **88b** von 58,5 zu 41,5 berechnen.

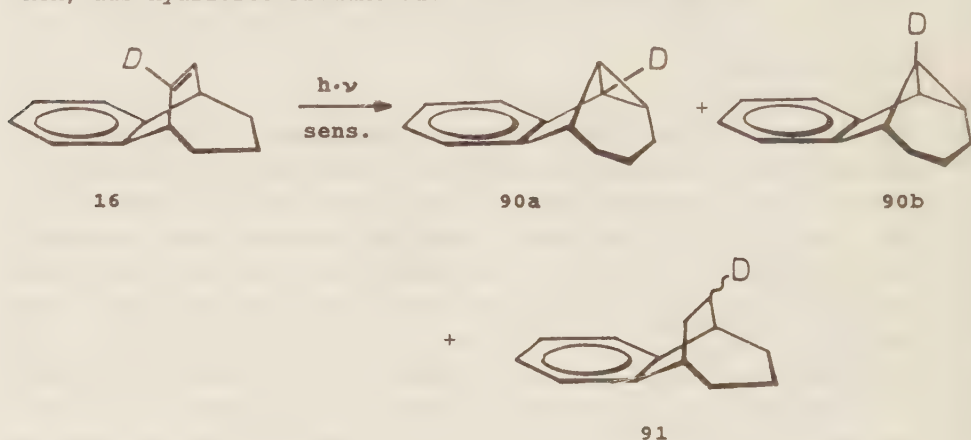
Im ^{13}C -NMR-Spektrum ist eine durch Deuteriumsubstitution bedingte Verschiebung der Signale bei 49,11 ppm (C 1) um 0,1 ppm und bei 34,44 ppm (C 2) um 0,2 ppm zu beobachten. Außerdem verringern sich die relativen Intensitäten der Signale der benachbarten Kohlenstoffe gegenüber der undeuterten Verbindung. Dieser Effekt ist ebenfalls auf die Deuteriumsubstitution zurückzuführen¹¹⁴⁾.

Der Deuterierungsgrad des Produktgemischs, der aus dem ^1H -NMR-Spektrum durch Addition der Integrale der Signale von H(1) und H(2) und Vergleich des sich aus der Summe der Integrale ergebenden Wertes mit der Intensität des Signals von H(7) bestimmt wer-

den konnte betrug 99,4% und stimmt mit dem Deuterierungsgrad des Ausgangsmaterials überein.

1.4.2. Sensibilisierte Bestrahlung von 8-Deutero-6,7-benzobicyclo[3.2.2]6,8-nonadien (16)

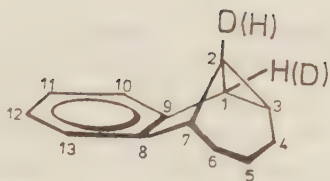
Die präparative Bestrahlung von **16** in Aceton lieferte wie die Photolyse der undeutierten Verbindung **44**¹⁹⁾, neben dem Di- π -Methan-Produkt, von dem zwei Isomere **90a** und **90b** entstehen können, das hydrierte Produkt **91**:



Da die Reaktion wegen der kleinen Quantenausbeute¹⁹⁾ sehr langsam verläuft und bei längeren Bestrahlungszeiten Polymerisationsreaktionen an Bedeutung gewinnen, wurde die präparative Bestrahlung nach 8 Stunden abgebrochen. Zu diesem Zeitpunkt betrug das Verhältnis von **16** zu **90** zu **91** etwa 25:55:20. Das hydrierte Produkt **91** konnte aufgrund seines gegenüber der Ausgangsverbindung um 2 g/mol erhöhten Molekulargewichts und seines ^1H -NMR-Spektrums sowie durch Spektrenvergleich mit der undeutierten Verbindung¹⁹⁾ identifiziert werden.

Das Verhältnis von **90a** zu **90b** wurde aus dem ^1H -NMR-Spektrum bestimmt, wobei zunächst noch einmal die in der Literatur für das undeuterte Material getroffene Zuordnung überprüft und bestätigt wurde.

Im aliphatischen Bereich erscheinen für Verbindung **90** 8 Signale, wobei die Signale bei 1,25 ppm und 1,0 ppm 2 Protonen entsprechen und den Protonen an C 4 und C 5 zuzuordnen sind.



Das benzyllische Proton an C 7 ist von den anderen Signalen deutlich abgehoben (3,56 ppm) und die Signale bei 2,28 ppm und 1,95 ppm verkleinern sich gegenüber der undeutierten Verbindung, außerdem vereinfacht sich das Signal bei 2,28 ppm vom dublettierten Dublett zum Dublett und das Signal bei 1,95 ppm von ddd zu dd. Weiterhin wurde ein Entkopplungsexperiment durchgeführt. Einstrahlen bei 3,56 ppm (H(7)) vereinfacht das Signal bei 1,95 ppm zum Dublett, während das Signal bei 2,28 ppm unbeeinflusst bleibt, außerdem wird das Signal bei 1,64 ppm (H(6)endo) vereinfacht.

Aus diesen Daten kann die Literaturzuordnung¹⁹⁾ bestätigt werden, eine genauere Zuordnung für H(4), H(5) und H(6) endo konnte nicht getroffen werden.

Im ¹H-NMR-Spektrum ergibt die Integration, nach Normierung der Signale auf H(7) (3,56 ppm), für H(1) einen Wert von 0,475 H und für H(2) 0,525 H. Im ²H-NMR-Spektrum erscheinen 2 Signale bei 2,28 ppm und 1,95 ppm im Verhältnis von 0,530 (D 1) zu 0,470 (D 2).

Aus dem Mittelwert dieser Werte läßt sich ein Verhältnis von **90a** zu **90b** von 0,528 zu 0,472 berechnen.

Das ¹³C-NMR-Spektrum stimmt im Wesentlichen mit dem Spektrum der undeutierten Verbindung überein, doch das Signal bei 38,25 ppm (C 1) zeigt eine durch Deuterierung bedingte Verschiebung um 0,10 ppm, außerdem verringern sich die relativen Signalintensitäten von C 2, C 3 und C 7 gegenüber der undeutierten Verbindung, auch dieser Effekt ist auf Deuteriumsubstitution zurückzuführen¹⁴⁾.

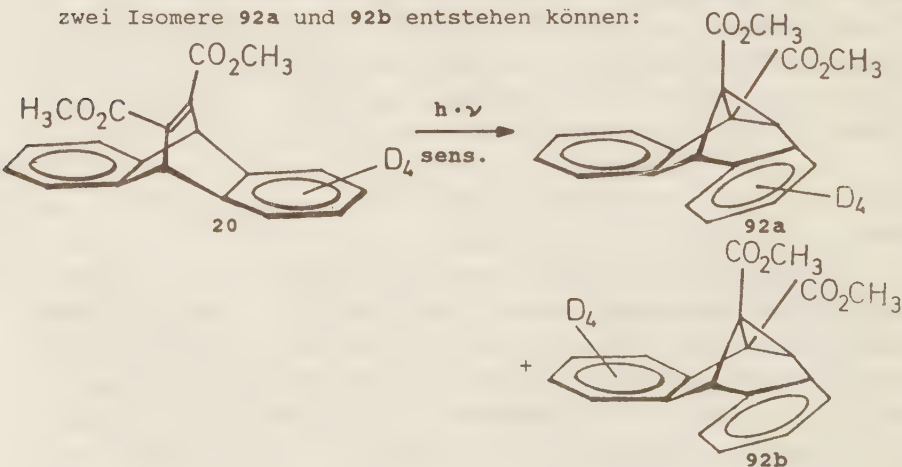
Die Bestimmung des Deuterierungsgrads erfolgte aus dem ¹H-NMR-Spektrum durch Addition der Signale bei 2,28 ppm und 1,95 ppm und Vergleich der Summe mit dem Integralwert von H(7), auf den im Spektrum der undeutierten Verbindung die Signale normiert wurden. Daraus ergibt sich ein Deuterierungsgrad von 99,5%, die-

ser Wert ist innerhalb der Fehlergrenzen mit dem Wert des Ausgangsmaterials identisch.

Um das hydrierte Produkt **91** als Sekundärprodukt, das aus **90** gebildet werden könnte, auszuschließen, wurde das Photoprodukt **90** in Aceton unter den gleichen Bedingungen wie das Ausgangsmaterial **16** analytisch bestrahlt. Doch auch nach dreistündiger Bestrahlung erwies sich **90** als photostabil, so daß **91** als Sekundärprodukt von **90** mit Sicherheit auszuschließen ist.

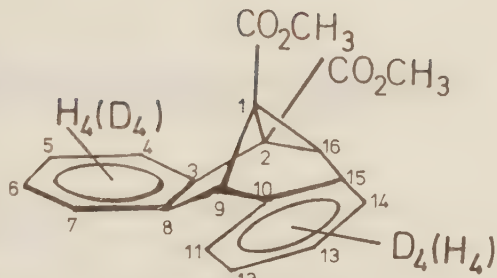
1.4.3. Sensibilisierte Bestrahlung von 9,10,11,12-Tetradeutero-2,3-dicarbomethoxy-5,6,7,8-dibenzobicyclo[2.2.2]octatrien (**20**)

Die Photolyse von **20** in Aceton bei 300 nm führte, wie die in der Literatur beschriebene Bestrahlung der undeutierten Verbindung **93**^{15b,124)} ausschließlich zum Di- π -Methan-Produkt **92**, von dem zwei Isomere **92a** und **92b** entstehen können:



Die Umsetzung von **20** zu **92** war bereits nach 10 Minuten quantitativ abgelaufen und es konnte kein weiteres Photoprodukt beobachtet werden. Die Identifizierung von **92** erfolgte durch Vergleich der ^1H -NMR-, ^{13}C -NMR-, IR-, UV- und Massenspektren mit den Spektren der undeutierten Verbindung^{15b)}.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum ist für die quartären Kohlenstoffe C 3, C 10 und C 15 ein durch Deuteriumsubstitution bedingter Shift zu höherem Feld um jeweils 0,1 ppm zu beobachten, die direkt



substituierten Kohlenstoffatome C 4 - C 7 und C 11 - C 14 zeigen dagegen keinen Effekt.

Das Verhältnis von **92a** zu **92b** wurde ^1H -NMR-spektroskopisch bestimmt. In Deuteriochloroform sind im Aromatenbereich vier deutlich unterscheidbare Signale zu erkennen, wobei die Zuordnung dieser Signale aufgrund von Shiftexperimenten mit $\text{Eu}(\text{fod})_3$ für die undeuterierte Verbindung in der Literatur^{15b)} beschrieben ist. Das Produktverhältnis wurde durch Vergleich der Integrale der Signale bei 7,34 ppm ($\text{H}(4)$) und 7,27 ppm ($\text{H}(14)$) bestimmt. Zur genaueren Auswertung mußten allerdings Störungen durch das aus undeutertem Lösungsmittel stammende Signal bei 7,23 ppm ausgeschaltet werden, so daß andere Lösungsmittel erprobt werden mußten.

In Aceton- D_6 wurden die Signale so verschoben, daß man keine Aussage mehr über das Produktverhältnis treffen konnte, daher wurde CD_2Cl_2 als Lösungsmittel ausgewählt, wo die Signale für $\text{H}(4)$ und $\text{H}(14)$ deutlich unterscheidbar waren.

Aus der Integration der Signale und Vergleich der Integralwerte mit den Werten der undeuterten Verbindung ergab sich ein Verhältnis von **92a** zu **92b** von 0,496 zu 0,504. Da jedoch bei der Integration im ^1H -NMR-Spektrum Fehler um 5% auftreten können, sind diese Werte nicht ausreichend signifikant, um auf einen kinetischen Isotopeneffekt zu schließen.

Der massenspektroskopisch bestimmte Gesamtdeuterierungsgrad von **92** beträgt 91,8%, aus dem ^1H -NMR-Spektrum in Aceton- D_6 wurde ein Deuterierungsgrad von 93,4 % berechnet. Diese Werte stimmen im Rahmen der Fehlergrenzen überein.

1.4.4. Sensibilisierte Bestrahlung von 1-Deutero-5,6-benzobicyclo[2.2.1]2,5-heptadien (10)

Die Acetophenon-sensibilisierte Bestrahlung von **10** in Benzol bei 365 nm lieferte die in der Literatur¹⁷⁾ beschriebenen Photoprodukte **11a** und **11b**:

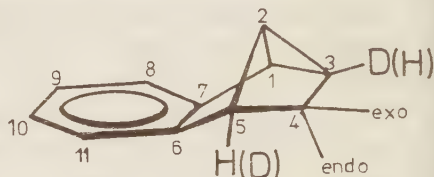


Die Identifizierung von **11** erfolgte durch Vergleich mit ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Literaturspektren, und das Verhältnis von **11a** zu **11b** wurde aus dem ^1H -NMR- und ^2H -NMR-Spektrum durch Vergleich der Integrale von H(3) und H(5) bestimmt.

Das benzyliche Proton H(5) erscheint bei 3,36 ppm und H(3) gibt ein Signal bei 1,98 ppm¹⁹⁾, so daß eine gute Auswertung dieser Signale möglich ist.

Aus dem ^1H -NMR-Spektrum ergibt sich ein Verhältnis von **11a** zu **11b** von 0,456 zu 0,544, im ^2H -NMR-Spektrum beträgt das Verhältnis 0,435 zu 0,565, als Mittelwert dieser Messungen ergibt sich ein Verhältnis **11a** zu **11b** von 0,445 zu 0,555. Dieser Wert stimmt, innerhalb der Fehlergrenzen, mit dem Literaturwert¹⁷⁾ überein.

Der Deuterierungsgrad wurde ebenfalls aus dem ^1H -NMR-Spektrum mit 5,9% D_0 und 94,1% D_1 bestimmt, dieser Wert ist mit dem Deuterierungsgrad des Ausgangsmaterials **10** von 94,1% vergleichbar.



1.4.5. Bestrahlungen der 7,8-Benzobicyclo[4.2.2]7,9-decadiene
(18) und (19)

Die Diene **18** und **19** wurden sowohl direkt als auch sensibilisiert bestrahlt. Die direkten Bestrahlungen wurden bei 254 nm in Ether, Tetrahydrofuran, Pentan und n-Heptan durchgeführt, die sensibilisierte Bestrahlung erfolgte in Aceton bei 300 nm.

Weder bei der direkten noch bei der sensibilisierten Bestrahlung konnte HPLC-chromatographisch ein Photoprodukt nachgewiesen werden. Bei der direkten Bestrahlung in Pentan fiel nach etwa 2 Stunden ein voluminöser Feststoff aus, doch ein ^1H -NMR-Spektrum des nach der Photolyse isolierten Feststoffs zeigte keine meßbare Veränderung gegenüber dem Spektrum des Ausgangsmaterials, so daß es sich bei dem Feststoff wahrscheinlich um ein Polymerisationsprodukt handelt.

1.5. Bestimmung der Quantenausbeuten

Bei photochemischen Reaktionen ist nicht nur die absolute Produktausbeute von Interesse, sondern auch die Ausbeute im Vergleich zur eingestrahlten Energie, also zur Anzahl der absorbierten Lichtquanten. Diese Quantenausbeute Φ ist gleichzeitig eine Meßgröße für die relative Geschwindigkeit des produktbildenden (k_p) Reaktionsschritts zu den Geschwindigkeiten aller anderen vom angeregten Zustand wegführenden Prozesse (k_i):

$$\Phi = \frac{k_p}{\sum_i k_i} = \frac{\text{Menge des gebildeten Produkts (in mol)}}{\text{Anzahl der absorbierten Lichtquanten (in Einstein)}}$$

Die Anzahl der von einer Probe absorbierten Lichtquanten kann nach der Methode von Amrein¹²⁴⁾ mit einem elektronisch integrierenden Aktinometer bestimmt werden, die gebildete Produktmenge wird im allgemeinen chromatographisch bestimmt.

Da die absoluten Quantenausbeuten der undeuterten Homologen der in dieser Arbeit betrachteten Verbindungen bekannt sind, wurden lediglich Relativwerte für die Quantenausbeuten gemessen, das heißt, die Menge an gebildetem deuterierten Photoprodukt wurde mit der unter gleichen Bestrahlungsbedingungen gebildeten Menge an undeutertem Photoprodukt verglichen.

Dazu stehen zwei Möglichkeiten zur Verfügung. Einerseits kann man im Versuchsaufbau nach Amrein¹²⁴⁾ je eine deuterierte und eine undeuterierte Probe bei gleicher Anzahl von absorbierten Lichtquanten bestrahlen und die Produktverhältnisse messen, dieses Verfahren wurde für 17 und 38 angewandt. Eine mögliche Fehlerquelle bei dieser Methode ist, daß die Proben nicht parallel sondern nur hintereinander bestrahlt werden können und zeitliche Schwankungen bei der Messung der Zählrate auftreten können.

Die zweite Methode zur Messung der relativen Quantenausbeuten besteht in der Bestrahlung in einer "Merry-go-round"-Apparatur. Dazu werden in 6 symmetrisch zur Mittelachse angeordneten Probenhalterungen je 3 Proben der deuterierten und 3 Proben der undeuterierten Verbindung in einem Rayonet-Photoreaktor bestrahlt,

wobei das Probengestell um die Mittelachse rotiert, um Schwankungen in der Lichtintensität der Bestrahlungslampen auszugleichen.

Auch bei diesem Verfahren können, durch Inhomogenitäten im Glas beziehungsweise Quarz der Bestrahlungsgefäße, Fehler auftreten, doch diese Fehler sind linear und können durch Wechseln der Probengefäße bei jeder Bestrahlung ausgeglichen werden. Dieses Verfahren wurde für die Quantenausbeutemessung aller anderen Proben angewandt.

Die Analyse der bestrahlten Proben erfolgte HPLC-Chromatographisch, als Werte für die Quantenausbeuten der undeuterten Verbindungen sind die Literaturwerte angegeben. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt:

Tabelle1: Quantenausbeuten

Substanz	Bedingungen	Wellenlänge	Quantenausbeute
38	Aceton	302 nm	$0,10 \pm 0,01^{70)}$
17	Aceton	302 nm	$0,10 \pm 0,01$
44	Aceton	300 nm	$0,020 \pm 0,002^{19)}$
16	Aceton	300 nm	$0,024 \pm 0,002$
93	Aceton	300 nm	$0,69 \pm 0,06^{15b)}$
20	Aceton	300 nm	$0,61 \pm 0,06$
63	Benzol	350 nm	$0,58 \pm 0,05^{19)}$
10	Acetophenon	350 nm	$0,58 \pm 0,05$
21	Benzol	350 nm	$0,58 \pm 0,05$
	Acetophenon		

1.6. Isotopeneffekte

Die kinetischen Isotopeneffekte auf die Regioselektivität der Photoreaktionen lassen sich aus den Produktverhältnissen der entstehenden Photoisomeren berechnen. Dabei ist k_H die Geschwindigkeit des Reaktionswegs, der zu dem Produkt führt, dessen erster Schritt bei der Di- π -Methan-Umlagerung ein "bridging" zur undeuterierten Seite des Moleküls beinhaltet und k_D die Geschwindigkeit des Reaktionswegs, dessen erster Schritt ein bridging zur deuterierten Seite ist. Aus den Produktverhältnissen ergibt sich:

$$\text{Verbindung 17: } k_H/k_D = 88b/88a = 0,71 \pm 0,05$$

$$\text{Verbindung 16: } k_H/k_D = 90b/90a = 0,89 \pm 0,06$$

$$\text{Verbindung 20: } k_H/k_D = 92b/92a = 1,00 \pm 0,05$$

$$\text{Verbindung 10: } k_H/k_D = 11a/11b = 0,80 \pm 0,06$$

Die Quantenausbeute beinhaltet alle Prozesse, die vom angeregten Zustand wegführen. Isotopeneffekte auf die Quantenausbeute müssen nicht von der Regioselektivität einer Reaktion abhängen, sondern werden, wie bereits erwähnt⁴⁾, von einer Vielzahl anderer den elektronisch angeregten Zustand desaktivierender Prozesse bestimmt.

Im folgenden sind die Messungen der Isotopeneffekte auf die Quantenausbeuten aufgelistet, wobei auch der Isotopeneffekt auf die Quantenausbeute der symmetrisch substituierten Verbindung 21 berücksichtigt ist, die keinen Effekt auf die Regioselektivität zeigen kann. Es ergeben sich folgende Werte:

$$17 \text{ und } 18: \Phi_H/\Phi_D = 0,996 \pm 0,05$$

$$16 \text{ und } 44: \Phi_H/\Phi_D = 0,840 \pm 0,05$$

$$20 \text{ und } 90: \Phi_H/\Phi_D = 1,139 \pm 0,05$$

$$10 \text{ und } 63: \Phi_H/\Phi_D = 1,002 \pm 0,05$$

$$21 \text{ und } 63: \Phi_H/\Phi_D = 0,986 \pm 0,05$$

Die Größenordnung der Effekte, die neben den Effekten auf die Geschwindigkeit des zum Produkt fuhrenden Prozesses zu Isotopeneffekten auf die Quantenausbeute fuhren können, läßt sich aus den gemessenen kinetischen Isotopeneffekten und den Isotopeneffekten auf die Quantenausbeute abschätzen.

Für eine unsymmetrisch deuterierte Verbindung setzt sich die Reaktionsgeschwindigkeit aus der Geschwindigkeit der Reaktion auf der undeuterten Seite und der Geschwindigkeit der Reaktion auf der deuterten Seite zusammen. Diese Additivität der Reaktionsgeschwindigkeiten wurde von Formosinho⁵⁰⁾ berechnet und von Siebrand¹²⁷⁾ experimentell bestätigt. Es gilt also:

$$k_{H,D} = k_H + k_D \quad (\text{Gleichung 4})$$

Für eine undeuterte Verbindung gilt analog:

$$k_{H,H} = 2 k_H \quad (\text{Gleichung 5})$$

Die Quantenausbeute für die undeuterte Verbindung ist definiert als:

$$\Phi_H = \frac{k_{H,H}}{k_{H,H} + k_{d,H}} \quad (\text{Gleichung 6})$$

Für die deuterierte Verbindung gilt entsprechend:

$$\Phi_D = \frac{k_{H,D}}{k_{H,H} + k_{d,D}} \quad (\text{Gleichung 7})$$

Dabei sollen $k_{d,H}$ und $k_{d,D}$ die Summen aller Prozesse sein, die auf der deuterierten Seite des Moleküls ($k_{d,D}$) beziehungsweise auf der undeuterierten Seite des Moleküls ($k_{d,H}$) vom angeregten Zustand wegführen, ohne ein Photoprodukt zu bilden. Da bei allen bestrahlten Lösungen bei Raumtemperatur keine Phosphoreszenz zu erwarten ist, und auch die Bildung des hydrierten Photoprodukts bei der Photolyse von **16** und **44** bei kleinen Umsätzen in erster Näherung zu vernachlässigen ist, kann man k_d näherungsweise der Geschwindigkeit der strahlungslosen Desaktivierung gleichsetzen. Setzt man die aus den Regioselektivitäten berechneten Geschwindigkeitskonstanten in die Quantenausbeuten ein, so ergibt sich:

$$\frac{k_{d,H}}{k_H} = \frac{2}{\Phi_{H,H}} - 2 \quad (\text{Gleichung 8})$$

$$\frac{k_{d,D}}{k_D} = \frac{1}{\Phi_{H,D}} \cdot \left(1 + \frac{k_D}{k_H} \right) - \frac{k_D}{k_H} - 1 \quad (\text{Gleichung 9})$$

Für die relativen Geschwindigkeiten des strahlungslosen Zerfalls lassen sich aus diesen Gleichungen folgende Werte berechnen:

Substanz	k_D/k_H	$\Phi_{H,H}$	$\Phi_{H,D}$	$k_{d,H}/k_H$	$k_{d,D}/k_H$	$k_{d,H}/k_{d,D}$
17	1,41	0,10	0,10	18,00	21,69	0,83
16	1,12	0,020	0,024	103,26	90,05	1,15
20	1,00	0,68	0,61	0,94	1,28	0,73
10	1,25	0,58	0,58	1,45	1,63	0,89

Ergänzend zu diesen Werten sollten auch die für 2-Deutero-2,5-benzobicyclo[2.2.1.]2,5-heptadien **12** ($k_{d,H}/k_{d,D} = 0,82$)¹⁹⁾ und 2-Deutero-2,5-benzobicyclo[2.2.2.]2,5-octadien **14** ($k_{d,H}/k_{d,D} = 1,17$)¹⁹⁾ berechneten Isotopeneffekte auf die Geschwindigkeit der strahlungslosen Desaktivierung erwähnt werden.

Obwohl sowohl bei der Messung der Isotopeneffekte aus den Regioselektivitäten als auch bei den Messungen der Quantenausbeuten Fehler in der Größenordnung bis 10% auftreten können, ist aus diesen Ergebnissen zu erkennen, daß auch bei Desaktivierungsprozessen ein meßbarer Isotopeneffekt auftritt. Bei Reaktionen mit hoher Effizienz ($\Phi \geq 0,1$) ist der Isotopeneffekt auf die strahlungslose Desaktivierung kleiner als 1, bei Reaktionen mit kleinen Quantenausbeuten ($\Phi \leq 0,1$) ist dieser Effekt größer als 1.

1.7. Bestimmung der Fluoreszenzlebensdauern

Die experimentell bestimmte Fluoreszenzlebensdauer τ^1 setzt sich aus allen Prozessen zusammen, die zum Zerfall eines angeregten Singulett-Zustands eines Moleküls beitragen. Für natürliche Zerfallsprozesse mit Kinetik erster Ordnung gilt immer ein exponentieller Zerfall, für die Intensität eines Fluoreszenzsignals nach einer bestimmten Zeit t gilt¹²⁸⁾:

$$(I_f)_t / (I_f)_{t_0} = \exp (-t/\tau) \quad (\text{Gleichung 10})$$

Daraus wird die experimentell bestimmbare Lebensdauer eines angeregten Zustands als die Zeit definiert, in der der Maximalwert der Meßgröße für die Intensität des Fluoreszenzsignals ($I_{\max}$) auf den Wert ($I_{\max}/e$) abgefallen ist¹²⁹⁾.

Die in dieser Arbeit gemessenen Fluoreszenzlebensdauern wurden bei Raumtemperatur und in Lösung gemessen und stellen nicht die natürlichen Lebensdauern dar, die ausschließlich aus strahlenden Prozessen resultieren, sondern ergeben sich aus der Summe der strahlenden und strahlungslosen Desaktivierungsprozesse des angeregten Zustands.

Während strahlende Übergänge temperaturunabhängig sind, kann bei strahlungslosen Desaktivierungsmechanismen eine Temperaturabhängigkeit auftreten. Die Temperaturabhängigkeit läßt sich nach der Arrhenius-Gleichung abschätzen, doch je nach Art des Moleküls muß auch der quantenmechanische Tunneleffekt bei der Überwindung der Energiebarriere berücksichtigt werden¹³⁰⁾.

Die natürliche Lebensdauer läßt sich nur aus Tieftemperaturmessungen gewinnen, doch diese Messungen waren im Rahmen dieser Arbeit nicht durchführbar. Man kann aus den gemessenen Fluoreszenzlebensdauern Rückschlüsse auf den strahlungslosen Desaktivierungsmechanismus der betrachteten Verbindungen ziehen. Bis auf die Verbindungen **20** und **93** ist die Anregungsenergie in den betrachteten Verbindungen zunächst im Benzolchromophor lokalisiert und die Benzobicyclo[2.2.n.]diene **63**, **38**, **94**, **44** und **18** sollten in erster Näherung die gleichen strahlenden Lebensdauern zeigen. Eine unterschiedliche Lebensdauer sollte daher auf einen

Einfluß der Substitution, das heißt auf die Größe des angekoppelten Ringsystems zurückzuführen sein. Es muß noch einmal betont werden, daß die gemessenen Lebensdauern bei allen betrachteten Verbindungen nichts über den photoreaktiven Tripletzustand aussagen, sondern nur allgemeine Aussagen über den strahlungslosen Desaktivierungsmechanismus liefern können.

Zur Messung der Fluoreszenzlebensdauern wurden die Proben mit einem von einem Nd-Yag-Laser gepumpten frequenzverdoppelten Farbstofflaser mit einer Pulsdauer von 15 ns bestrahlt. Die eingestrahlte Wellenlänge betrug 283 nm. Das von der Probe emittierte Fluoreszenzlicht wurde, im Winkel von 90° zum Probevolumen, bei 450 nm mit einem Photomultiplier gemessen, die Anregungsenergie betrug 150 kW. Der genaue Versuchsaufbau ist im experimentellen Teil beschrieben.

Aus den durchgeführten Messungen ergaben sich folgende Werte:

Probe	τ^1 (in ns)	Probe	τ^1 (in ns)
63	$43,2 \pm 3,5$	18	$21,8 \pm 1,2$
38	$31,2 \pm 2,5$	20	$9,57 \pm 1,0$
94 ¹⁹⁾	$13,8 \pm 0,6$	93	$9,14 \pm 1,0$
44	$23,3 \pm 1,5$		

1.8. Diskussion der Ergebnisse

Die sensibilisierte Bestrahlung der untersuchten Benzobicyclo[2.2.n.]diene lieferte, außer für die [4.2.2.]-Systeme **18** und **19** die erwarteten Produkte einer Di- π -Methan-Umlagerung.

In der Reihe der Benzobicyclo[2.2.n.]diene fällt dabei besonders eine starke Abhängigkeit der Quantenausbeute der Di- π -Methan-Umlagerung von der Flexibilität des Ringes auf.

Genau wie die Quantenausbeuten werden auch die gemessenen Isotopeneffekte auf die Produktverteilung mit steigender Flexibilität des Ringsystems kleiner.

Die absolute Quantenausbeute des Benzobicyclo[3.2.2]nonadiens **16** erhöht sich durch Deuterierung in der Vinylposition, während durch Deuterierung der Benzonorbornadiene **10** und **21** und des Dibenzohomobarrelens **17** keine Veränderung der Quantenausbeuten gegenüber der undeuterten Verbindung zu beobachten ist.

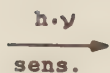
Die Deuteriumsubstitution am Dicarbomethoxydibenzobarrelen **20** hat keinen Einfluß auf die Regioselektivität der Reaktion, die Quantenausbeute verringert sich jedoch gegenüber der undeuterten Verbindung.

Aus der Messung der Fluoreszenzlebensdauern ist zu sehen, daß mit steigender Flexibilität die Lebensdauer des Singulettzustands abnimmt. Obwohl der Singulettzustand nicht der photoreaktive Zustand ist, können aus diesen Daten doch allgemeine Rückschlüsse auf die Geschwindigkeit strahlungsloser Desaktivierungsprozesse gezogen werden.

Zimmerman konnte bei monocyclischen Systemen zeigen, daß die Geschwindigkeit der Desaktivierung des angeregten Triplettzustands von der Flexibilität des Systems abhängig ist⁶⁹⁾.

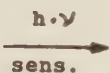
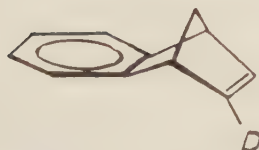
Je flexibler ein System ist, desto besser ist die Möglichkeit der Desaktivierung über Molekülschwingungen. Das Molekül kann eine Geometrie erreichen, bei denen sich die Grundzustandsenergiehyperfläche und die Energiehyperfläche des angeregten Zustands nahe genug kommen, um einen "Funnel" zu erreichen⁵⁾.

Alle Ergebnisse dieser Arbeit sowie die für die Diskussion relevanten Literaturergebnisse sind im folgenden nochmals zusammengefaßt:

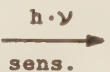


$$\Phi = 0,58^{19)}$$

$$\tau^1 = 43,2 \text{ ns}$$

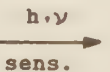


$$\Phi = 0,58 \quad \Phi_H/\Phi_D = 1 \quad k_H/k_D = 0,70 \quad k_{d,H}/k_{d,D} = 0,82 \quad (\text{Lit. } 19))$$

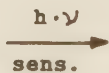


$$\Phi = 0,58 \quad \Phi_H/\Phi_D = 1 \quad k_H/k_D = 0,80 \quad (\text{Lit.: } k_H/k_D = 0,79)^{17)}$$

$$k_{d,H}/k_{d,D} = 0,89$$

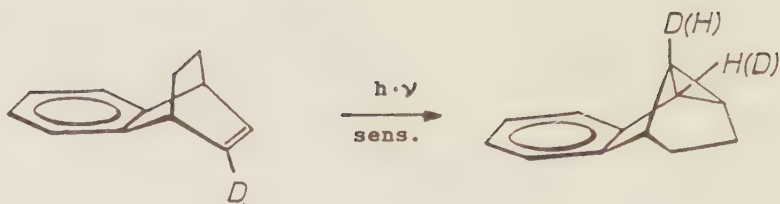


$$\Phi = 0,58 \quad \Phi_H/\Phi_D = 1$$

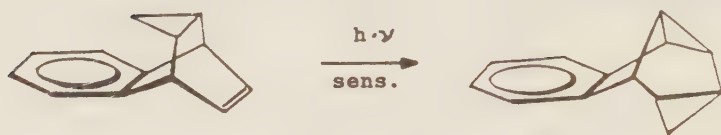


$$\Phi = 0,039^{19)}$$

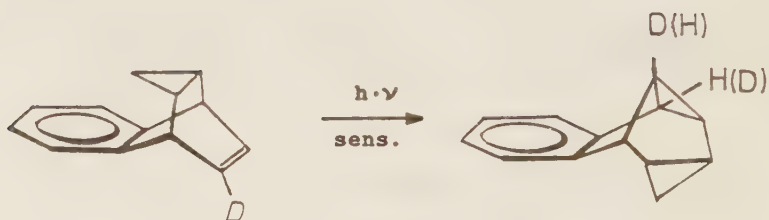
$$\tau^1 = 13,8 \text{ ns}$$



$$\Phi = 0,052 \quad \Phi_H/\Phi_D = 0,75 \quad k_H/k_D = 0,76 \quad k_{d,H}/k_{d,D} = 1,17 \quad (\text{Lit } 19))$$



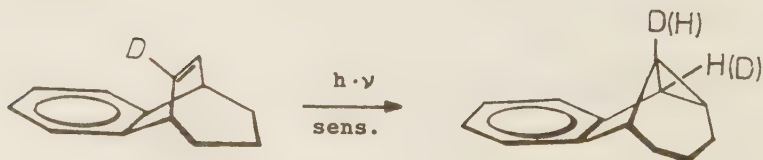
$$\Phi = 0,10^{70)} \quad \tau^1 = 31,2 \text{ ns}$$



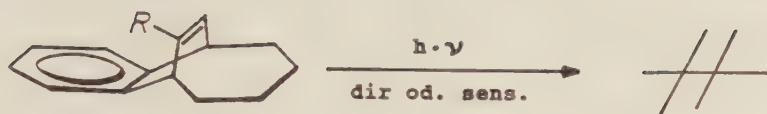
$$\Phi = 0,10 \quad \Phi_H/\Phi_D = 1 \quad k_H/k_D = 0,71 \quad k_{d,H}/k_{d,D} = 0,83$$



$$\Phi = 0,020^{19)} \quad \tau^1 = 23,3 \text{ ns}$$

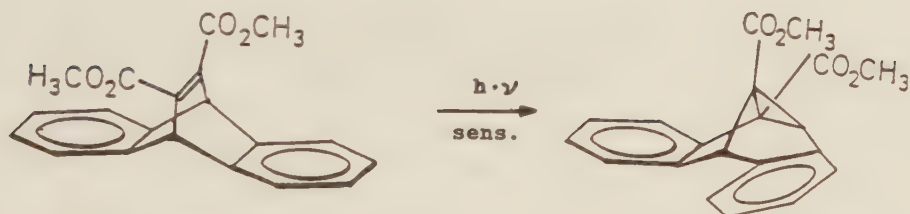


$$\Phi = 0,024 \quad \Phi_H/\Phi_D = 0,84 \quad k_H/k_D = 0,89 \quad k_{d,H}/k_{d,D} = 1,15$$



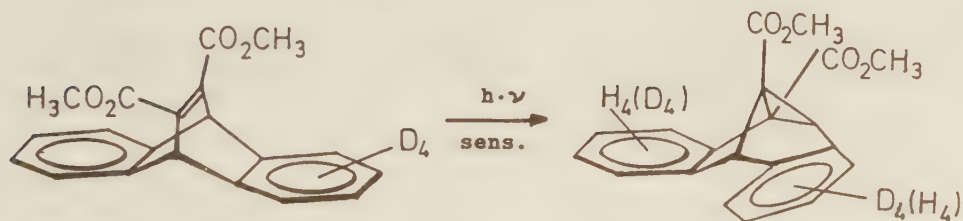
18: R=H 19: R=D

$\tau^1 = 21,8 \text{ ns}$



$\Phi = 0,68^{15b)}$

$\tau^1 = 9,14 \text{ ns}$



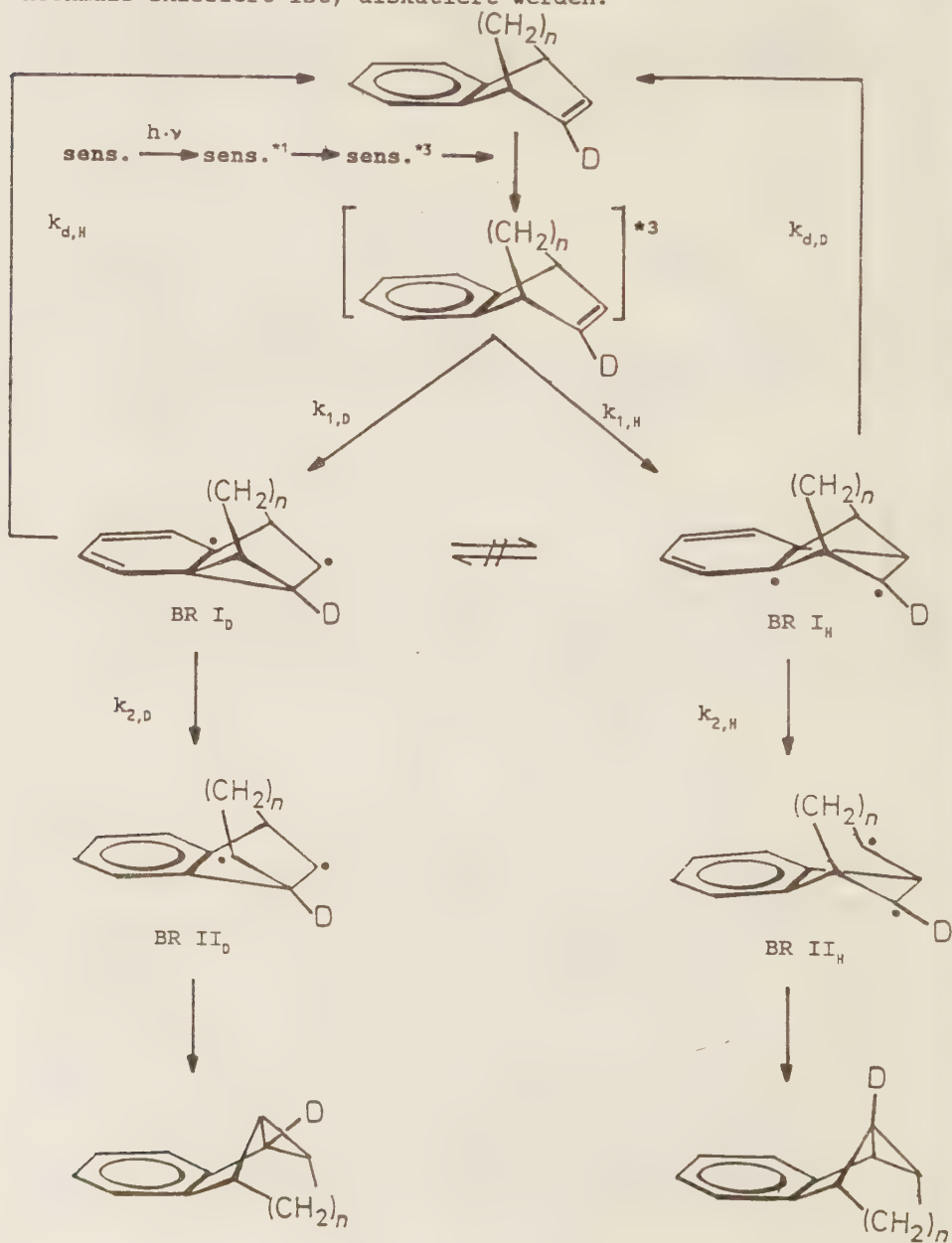
$\Phi = 0,61$ $\Phi_H/\Phi_D = 1,14$ $k_H/k_D = 1$ $\tau^1 = 9,57 \text{ ns}$ $k_{d,H}/k_{d,D} = 0,73$

Die Bildung der hydrierten Photoprodukte bei der Bestrahlung der Benzobicyclo[2.2.2]- und [3.2.2]diene ist vermutlich auf Reaktionen mit dem Lösungsmittel zurückzuführen.

Bei der Photolyse von reinem Aceton werden mit einer Quantenausbeute von 1×10^{-4} Produkte gebildet, die aus H-Abstraktionsreaktionen stammen¹³¹⁾. Die bei der Bestrahlung der untersuchten Systeme in Aceton intermediär entstehenden Biradikale können ebenfalls eine H-Abstraktion am Aceton durchführen. Das dabei entstehende Radikal kann anschließend rearomatisieren und eine weitere H-Abstraktion am Aceton durchführen.

Die gemessenen Isotopeneffekte sowie die Abhängigkeit der Reaktivität der Benzobicyclo[2.2.n]diene von der Ringgröße können im

Zusammenhang mit dem von Zimmerman formulierten Reaktionsmechanismus¹³²⁾, der im folgenden anhand der untersuchten Beispiele nochmals skizziert ist, diskutiert werden.



Der erste Schritt ist die photochemische Anregung des Sensibilisators, der nach Intersystem-Crossing in den Triplett-Zustand übergeht. Anschließend erfolgt eine Energieübertragung vom Sensibilisator auf das Substrat zur elektronisch angeregten Verbindung im Triplett-Zustand.

Bei den deuterierten Verbindungen sind anschließend zwei verschiedene Reaktionswege möglich. Zum einen kann mit der Geschwindigkeit $k_{1,D}$ ein "bridging" auf der deuterierten Seite des Moleküls zum Biradikal BR I_D stattfinden. Die andere Möglichkeit ist ein "bridging" auf der undeuterierten Seite des Moleküls zum Biradikal BR I_H mit der Geschwindigkeit $k_{1,H}$.

Es muß nochmals darauf hingewiesen werden, daß die Biradikale BR I und BR II nicht notwendigerweise Zwischenstufen (Energienimina) auf der Triplettenergiehyperfläche darstellen. Der einzige Nachweis von biradikalischen Zwischenstufen vom Typ BR I und BR II gelang Schaffner⁶²⁾, der auch eine kleine Energiebarriere beim Übergang von BR I nach BR II nachweisen konnte.

Die Reaktion von BR I nach BR II kann ebenfalls einen Isotopeneffekt zeigen und mit verschiedenen Geschwindigkeiten $k_{2,H}$ und $k_{2,D}$ ablaufen.

Die anschließende Reaktion von BR II zum Photoprodukt ist, zumindest für die Photoisomerisierung von Benzonorbornadien, irreversibel, was von Adam⁶³⁾ bei der Spaltung von Azoverbindungen gezeigt werden konnte.

Die für die Quantenausbeute einer Verbindung entscheidenden Geschwindigkeitskonstanten sind also k_2 und k_d . Für die Betrachtung von Isotopeneffekten muß man außerdem k_1 beachten, denn es ist bekannt, daß bei der Bildung von Radikalen Deuterium wegen der destabilisierenden Wirkung auf Radikale eine Position bevorzugt, bei der es sich nicht am Radikalzentrum befindet^{22,56)}.

Dieser Effekt sollte für alle Vinylsubstituierten Benzobicyclo[2.2.n]diene die gleiche Größenordnung haben, so daß allein damit die unterschiedlichen kinetischen Isotopeneffekte nicht zu erklären sind. Man kann jedoch sagen, daß dieser Effekt Biradikale des Typs BR I_D bevorzugt.

Beim Biradikal BR I handelt es sich um ein Cyclopropylcarbinylbiradikal. Cyclopropylcarbinylradikale lagern sehr schnell zu 3-Butenylradikalen um. Die Geschwindigkeitskonstante für diese Reaktion beträgt bei 25°C $k = 1,3 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ ¹³³⁾, das entspricht einer Lebensdauer von etwa 7,7 ns. Die Aktivierungsenergie für diese Reaktion wurde mit 5,9 kcal/mol abgeschätzt ¹³³⁾.

Diese Aktivierungsenergie sollte bei der Reaktion von BR I nach BR II wegen der Rearomatisierung, die einen Energiegewinn bringt, noch kleiner sein. Das Biradikal BR II sollte energetisch niedriger liegen als das Biradikal BR I. Das geht auch daraus hervor, daß ausschließlich Produkte entstehen, die aus einem Bindungsbruch der Bindung 1-2 (zum Photoprodukt) oder der Bindung 2-3 (zum Ausgangsmaterial) gebildet werden, jedoch keine Produkte aus dem Bruch der Bindung 1-3.

Die Größe der Aktivierungsenergie kann auch von der Ringspannung des entstehenden Biradikals BR II beeinflußt werden, was eventuell eine leichte Erhöhung der Aktivierungsenergie für diesen Prozeß bedeuten könnte.

Für die Isomerisierung von Cyclopropylcarbinylbiradikalen wie dem Spiro-2,2-cyclopropyl-cyclopentyl-1,3-dicarbinylradikal, bei dem ein Allylstabilisiertes Biradikal entsteht, wird eine Aktivierungsenergie von etwa 3,4 kcal/mol ¹³⁴⁾ (4,75 kcal/mol ¹³⁵⁾ und eine Geschwindigkeitskonstante von etwa 10^{10} s^{-1} abgeschätzt. Die Lebensdauer beträgt damit etwa 0,1 ns.

Von Paquette wurden, vor allen Dingen aufgrund von Messungen an brückenkopfsubstituierten Benzonorbornadienen, Biradikale des Typs BR I nicht als echte Zwischenstufen angesehen ⁶⁶⁾. Paquette formuliert einen Mechanismus über einen konzertierten 1,2-Arylschift direkt zum Biradikal BR II und sieht diesen Schritt als den entscheidenden Schritt für die Regioselektivität der Reaktion an.

Für die vorliegende Reaktion ist zu erwarten, daß die Aktivierungsenergie, falls überhaupt eine Aktivierungsenergie vorhanden ist, nicht größer als 4 kcal/mol sein sollte. Diese Energie kann bei Raumtemperatur überwunden werden.

Der kinetische Isotopeneffekt auf k_2 kann wiederum durch die destabilisierende Wirkung von Deuterium auf Radikalzentren beschrieben werden. Die Größenordnung des Isotopeneffekts auf k_2 kann aus der Photoisomerisierung des brückenkopfdeuterierten

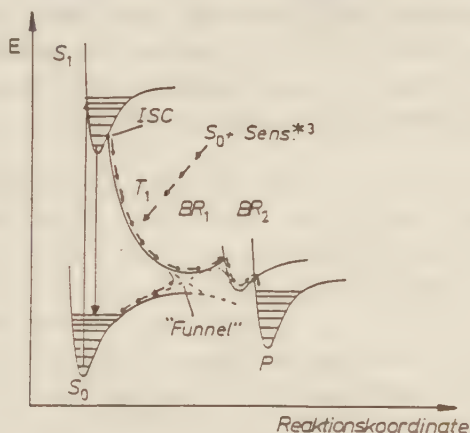
Benzonorbornadiens **10** mit $k_H/k_D = 0,8$ (Lit.: $k_H/k_D = 0,79^{16)}$ abgeschätzt werden, wobei vorausgesetzt wird, daß in k_1 kein sekundärer β -Isotopeneffekt auftritt. Der Isotopeneffekt auf k_1 bei an der Vinylgruppe monodeuterierten Benzobicyclo[2.2.n]-dienen kann aus der Arbeit von Zavitsas und Seltzer⁵⁶⁾ mit 0,85 abgeschätzt werden.

Falls es ausschließlich zu einer Photoisomerisierung kommt, ist für diese Verbindungen somit ein Isotopeneffekt $k_H/k_D = (k_{1,H}/k_{1,D}) \cdot (k_{2,H}/k_{2,D}) = 0,85 \cdot 0,8 = 0,68$ zu erwarten.

Dieser Wert wird für Benzonorbornadien mit $k_H/k_D = 0,70$ bei einer Quantenausbeute von 0,58 fast erreicht. Nach dem von Paquette⁶⁶⁾ vorgeschlagenen Mechanismus wäre dagegen nur ein kleinerer Isotopeneffekt zu erwarten.

In Abbildung 1 ist die Reaktionskoordinate für die beschriebene Reaktion zu sehen.

Abbildung 1:

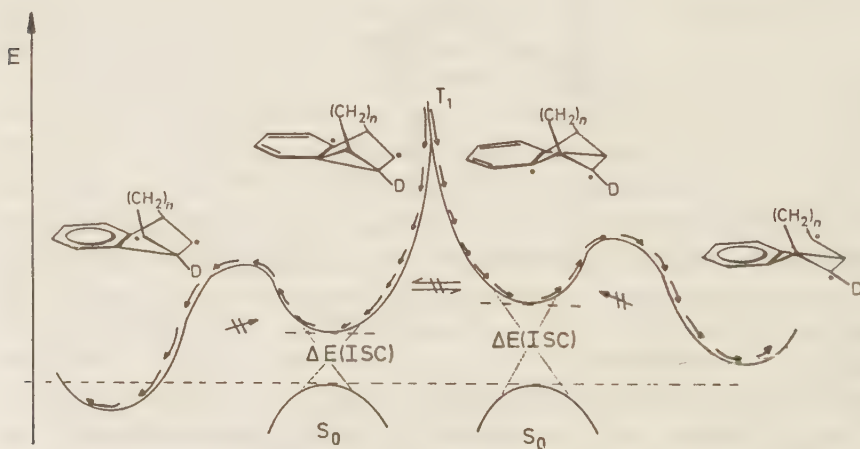


Es ist zu beobachten, daß mit sinkender Quantenausbeute auch die Größe des Isotopeneffekts abnimmt. Daraus kann man schließen, daß die Effizienz der strahlungslosen Desaktivierung sowohl die Quantenausbeute als auch die Größe des Isotopeneffekts beeinflusst.

Aus dem Isotopeneffekt ist zu sehen, daß bei den Zwischenstufen, bei denen zunächst ein "bridging" auf der deuterierten Seite des Moleküls stattfindet ($BR I_D$), nicht nur die Geschwindigkeit der Produktbildung, sondern auch die Geschwindigkeit der strahlungslosen Desaktivierung gegenüber dem Biradikal $BR_{1,H}$ erhöht wird.

Je größer k_d im Vergleich zu k_2 wird, desto kleiner sollte also der Isotopeneffekt werden, dieser Trend wird auch beobachtet. Zur Erklärung dieses außergewöhnlichen Isotopeneffekt auf die strahlungslose Desaktivierung müßte die in Abbildung 1 dargestellte Reaktionskoordinate noch etwas erweitert werden. Ein Isotopeneffekt auf k_1 bedeutet, daß die Biradikale $BR I_H$ und $BR I_D$ nicht energiegleich sind, sondern eine kleine Energiedifferenz aufweisen, wobei $BR I_D$ etwas tiefer als $BR I_H$ liegt. Das bedeutet, daß die Energiedifferenz von $BR I_D$ zur Grundzustandsenergiehyperfläche kleiner ist, als die Differenz von $BR I_H$ zur Grundzustandshyperfläche. Da die Effizienz des Intersystem-Crossing ganz entscheidend von der Energiedifferenz im "Funnel" beeinflußt wird, kann man also eine erhöhte ISC-Geschwindigkeit von $BR I_D$ gegenüber $BR I_H$ erwarten. Dieser Effekt ist den Isotopeneffekten auf k_1 und k_2 gegenläufig und verringert den kinetischen Isotopeneffekt umso mehr, je größer k_d gegenüber k_2 ist, das heißt, je kleiner die Quantenausbeute ist. In Abbildung 2 sollen in einer anderen Projektion der Reaktionskoordinate die beschriebenen Energiedifferenzen nochmals gezeigt werden:

Abbildung 2:



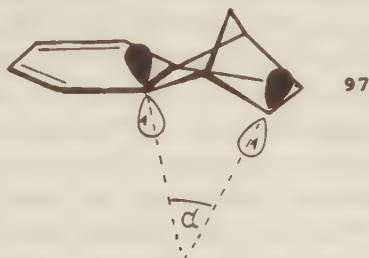
Auch die sinkenden Quantenausbeuten mit steigender Ringgröße beziehungsweise Flexibilität der betrachteten Systeme lassen sich auf die strahlungslose Desaktivierung von $BR I$ zurückführen.

Bevor BR I auf der Grundzustandshyperfläche in einer Grob-Fragmentierung zum Ausgangsmaterial zurückreagieren kann, muß im Triplett-Biradikal BR I ein Spin-Flip stattfinden.

In einer ab Initio MCSCF-Studie am Beispiel des Trimethylens berechneten Doubleday und McIver, daß die Energiedifferenz im "Funnel" zwischen Singulett- und Triplettenergiehyperfläche entscheidend von der Geometrie des Biradikals beeinflußt wird¹³⁶⁾.

Für 1,3-Cyclopentadiylradikale postulierte Wilson anhand einiger Beispiele¹³⁷⁾, daß jede Störung der Planarität des Systems die Triplettlebensdauer verringert.

Im Benzonorbornylbiradikal **97** schließen die p-Orbitale an den Radikalzentren etwa einen Winkel von $\alpha = 60^\circ$ ein:



Dieser Winkel ermöglicht bereits eine sehr effiziente Spin-Orbit-Kopplung und somit auch ein schnelles Intersystem-Crossing¹³⁸⁾. Aber auch die Cyclopropylcarbinylumlagerung zum Biradikal BR II ist eine sehr schnelle Reaktion, die zumindest beim Benzonorbornadien das ISC überwiegt.

Eine Vergrößerung der Brücke bewirkt, daß das starre Gerüst von **97** flexibler wird und damit eine noch bessere Überlappung der Orbitale und somit ein effizienteres ISC möglich wird.

Daher überwiegt bei größeren Ringsystemen das ISC die Photoreaktion und somit erhält man kleinere Quantenausbeuten.

Auch der Isotopeneffekt auf die Quantenausbeute des deuterierten Dicarbomethoxydibenzobarrelens **20** kann aus der strahlungslosen Desaktivierung erklärt werden.

Da bei dieser Verbindung kein kinetischer Isotopeneffekt auftritt, was vermutlich auf die Tatsache zurückzuführen ist, daß sich Deuterium nicht am Radikalzentrum befindet, sollten auch die zwei möglichen Biradikale BR I_H und BR I_D energiegelich sein. Somit sollte aus der Spin-Orbit Kopplung kein Isotopeneffekt zu erwarten sein.

Bei der strahlungslosen Desaktivierung ist jedoch nicht nur die Spin-Orbit Kopplung von Bedeutung, sondern auch die Möglichkeit der Desaktivierung über Molekülschwingungen ("Vibronic Coupling")⁵⁾.

Dieser Desaktivierungsmechanismus ist vor allen Dingen für größere Moleküle von Bedeutung und bewirkt bei für das deuterierte Dibenzobarrelen **20** eine effizientere strahlungslose Desaktivierung des angeregten Zustands als für die undeuterierte Verbindung.

Der gleiche Effekt wurde auch bei dem bereits in der Einleitung erwähnten deuterierten Dimethyldicarbomethoxydibenzobarrelen **8** gefunden¹⁸⁾. Die Deuterierung einer Methylgruppe zeigt keinen Effekt auf die Regioselektivität der Reaktion, doch bei der sensibilisierten Bestrahlung verringert sich die Quantenausbeute gegenüber der undeuterierten Verbindung. Auch hier ist also offensichtlich die Desaktivierung über Molekülschwingungen für die deuterierte Verbindung effizienter als für die undeuterierte.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die vorliegenden Ergebnisse den von Zimmerman¹⁴⁾ postulierten Mechanismus über zwei Biradikale (Energie minima auf der Triplettenenergiehyperfläche) für die untersuchten Systeme bestätigt und einen konzertierten 1,2-Arylschift, wie er von Paquette⁶⁶⁾ formuliert wurde, in Frage stellen. Bei allen Reaktionen spielt die strahlungslose Desaktivierung des ersten Biradikals eine entscheidende Rolle für Quantenausbeuten und Isotopeneffekte, wobei bei den Benzobicyclo[2.2.n]dienen die Desaktivierung hauptsächlich über die Spin-Orbit-Kopplung abläuft, während bei größeren Molekülen die Desaktivierung über Molekülschwingungen an Bedeutung gewinnt.

1.9 Zusammenfassung der Ergebnisse

In der Reihe der in dieser und anderen Arbeiten untersuchten Benzobicyclo[2.2.n]diene fällt zunächst die große Abhängigkeit der Quantenausbeute der Di- π -Methan-Umlagerung von der Flexibilität des Ringsystems auf.

Während das relativ starre Benzobicyclo[2.2.1]heptadien eine relativ hohe Quantenausbeute von $\Phi = 0,58$ aufweist, sinkt die Quantenausbeute beim Benzobicyclo[3.2.2]nonadien auf 0,020 und beim Benzobicyclo[4.2.2]decadien bleibt eine Photoreaktion sogar vollkommen aus.

Eine weitere Meßgröße, der kinetische Isotopeneffekt auf die Di- π -Methan-Umlagerung der Vinylsubstituierten Benzobicyclo[2.2.n]diene nimmt ebenfalls mit steigender Flexibilität des Ringsystems ab.

Diese Abhängigkeit war zunächst nicht zu erwarten, sie läßt sich jedoch aus dem von Zimmerman¹³²⁾ formulierten Reaktionsmechanismus über zwei Biradikale BR I und BR II erklären.

Dieser Effekt kann mit dem von Paquette formulierten Reaktionsmechanismus über einen konzertierten 1,2-Arylschift direkt zum Biradikal BR II⁶⁶⁾ nicht erklärt werden.

Ein weiteres Argument gegen den von Paquette vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus ist der unterschiedliche KIE für Vinyl- und Brückenkopfdeuteriertes Benzobicyclo[2.2.1]heptadien. Falls ein 1,2-Arylschift stattfindet, sollte, bei gleicher Quantenausbeute, auch der KIE gleich sein.

Neben den kinetischen Isotopeneffekten auf die Di- π -Methan-Umlagerung ließ sich für die Benzobicyclo[2.2.2]- und [3.2.2]diene auch ein Isotopeneffekt auf die Quantenausbeute messen.

Alle bisher beschriebenen Effekte lassen sich auf die Geschwindigkeit der strahlungslosen Desaktivierung des Biradikals BR I zurückführen. Dabei ist zu berücksichtigen, daß für das thermodynamisch begünstigte Biradikal BR I₀, bei dem ein "bridging" auf der deuterierten Seite des Moleküls stattfindet, die Energiedifferenz zur Grundzustandshyperfläche etwas kleiner ist als für BR I_n. Diese Energiedifferenz macht sich umso stärker bemerkbar, je näher Triplett- und Grundzustandshyperfläche sind,

das heißt, je größer die Wahrscheinlichkeit zur strahlungslosen Desaktivierung wird.

Das Dibenzobarrelen **20** zeigt keinen kinetischen Isotopeneffekt. Es wurde jedoch eine Verringerung der Quantenausbeute gegenüber der undeutierten Verbindung festgestellt.

Dieser Effekt ist ebenfalls auf die strahlungslose Desaktivierung zurückzuführen, wobei sich jedoch der Mechanismus der Desaktivierung vom Desaktivierungsmechanismus der Benzobicyclo[2.2.n]diene unterscheidet.

2. EXPERIMENTELLER TEIL

2.1. Geräte, Betriebsbedingungen und Auswertungsmethoden

2.1.1. ^1H -NMR-Spektroskopie

Geräte: Bruker WP 80 (80 MHz)
Bruker AM 400 (400 MHz)

Die angegebenen chemischen Verschiebungen (in ppm) beziehen sich, soweit nicht anders angegeben, auf TMS oder CDCl_3 ($\delta=7,23$ ppm) als internem Standard. Als Lock- oder Lösungsmittel für die F.T.-Geräte diente CDCl_3 .

Die Multiplizität bzw. Form der Signale wird durch folgende Abkürzungen gekennzeichnet: s= Singulett, d= Dublett, t= Triplett, q= Quartett, m=Multiplett. Diese Abkürzungen können auch in Kombination auftreten (z.B.: dd= dublettisiertes Dublett).

Die Zuordnung der Signale erfolgte über ihre chemische Verschiebung, die Multiplizität, Deuteriumsubstitution und Vergleichsspektren. Zur weiteren Auswertung wurde auch homoskalar korellierte 2-D-NMR-Spektroskopie (COSY) herangezogen.

2.1.2. ^{13}C -NMR-Spektroskopie

Gerät: Bruker AM 400 (100,61 MHz)

Das mittlere der drei Lösungsmittelsignale (CDCl_3 , $\delta=77,0$ ppm relativ zu TMS) diente als Frequenzlock.

Zur weiteren Auswertung sowie zur Ermittlung der Multiplizität der Signale wurden DEPT-Spektren herangezogen.

2.1.3. ^2H -NMR-Spektroskopie

Gerät: Bruker AM 400 (61,42 MHz)

Als Lösungsmittel diente CCl_4 , als interner Standard wurden je-
der Probe $2\mu\text{l}$ CDCl_3 ($\delta = 7,23$ ppm) zugegeben.

2.1.4. Massenspektroskopie (MS)

Gerät: Varian MAT CH-5

Die Massenspektren wurden, soweit nicht anders angegeben, mit einer Ionisationsenergie von 70 eV aufgenommen. Es sind die für die jeweilige Verbindung charakteristischen Peaks angegeben.

Die Berechnung des Deuterierungsgrades erfolgte nach der Methode von Budziekiewicz¹⁵⁾. Um den statistischen Fehler zu verringern wurden die deuterierten und undeuterierten Proben jeweils fünfmal vermessen und der Mittelwert gebildet.

2.1.5. Infrarotspektroskopie (IR)

Gerät: Perkin-Elmer Gitterspektrometer PE 257

Die Substanzen wurden als KBr-Preßling oder als Film zwischen NaCl-Platten vermessen. Meßbereich: $625\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$.

2.1.6. Ultraviolett-spektroskopie (UV)

Gerät: Varian Cary 17

Die verwendeten Lösungsmittel sind bei den jeweiligen Verbindungen angegeben.

2.1.7. Schmelzpunkte (Fp.)

Gerät: Schmelzpunktsapparatur der Fa. Flavil (nach Dr. Tottoli)

Die angegebenen Schmelzpunkte sind mittels Eichsubstanzen korrigiert.

2.1.8. Photolysen

Gerät: Rayonet Photochemical Reactor der Fa. Southern New England Ultraviolet Company

Die verwendeten Lampensätze sind jeweils angegeben.

2.1.9. Quantenausbeute

Zur Quantenausbeutebestimmung wurde ein 200 W-HBO-Hochdruckbrenner der Fa. Osram verwendet, dessen Strahlung von einem Bausch und Lomb Hochintensitätsmonochromator zerlegt wurde.

2.1.10. Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC)

2.1.10.1. Analytische HPLC

Geräte: Einspritzsystem: UK 6 der Firma Waters

Pumpe: 6000 der Firma Waters

Detektor: LDC UV-Monitor III (254nm)

der Firma Milton Roy

Säulen: Stahlsäule 125 x 4,6 mm, gefüllt mit

Shandon Hypersil 3 μ (Säule 1)

Stahlsäule 125 x 4,6 mm, gefüllt mit

Shandon Hypersil ODS, 3 μ , (Säule 2)

2.1.10.2. Präparative HPLC

Geräte: Einspritzsystem: UK 6 der Firma Waters

Pumpe: Knauer HPLC Pump 64

Detektor: LDC UV-Monitor III(254nm)

der Firma Milton Roy

Säulen: Stahlsäule 300 x 15,5 mm, gefüllt

mit Li-Chrosorb Si 100,10 μ (Säule 3)

Stahlsäule 300 x 15,5 mm, gefüllt

mit Li-Chrosorb Si 100, 10 μ C₁₈,

(Säule 4)

2.1.11. Lösungsmittel und Reagenzien

Die verwendeten Lösungsmittel wurden analog zu den in der Literatur¹⁰⁰⁾ beschriebenen Methoden gereinigt und getrocknet. Ether für die Reaktionen mit Lithiumaluminiumhydrid und Diethylenglykoldimethylether für die Hydroborierung wurden zunächst über Kaliumhydroxid vorgetrocknet, destilliert, 24 Stunden über Natrium getrocknet und abschließend über Lithiumaluminiumhydrid destilliert.

Der bei den Photolysen verwendete Stickstoff wurde zunächst zur Entfernung von Sauerstoff durch eine Fieser-Lösung¹¹⁶⁾ geleitet und anschließend in einem mit Molekularsieb 3Å gefüllten Trockenturm getrocknet.

2.1.12. Messung der Fluoreszenzlebensdauern

Die Messungen der Fluoreszenzlebensdauern wurden von Frau Dipl.Phys. B.Schunke am Institut für Experimentalphysik V der Ruhr-Universität Bochum durchgeführt. Der Versuchsaufbau ist im experimentellen Teil angegeben.

2.2. Synthesen

2.2.1. 8,8-Ethylendioxy-5,6-benzotricyclo[3.2.2.0^{2,4}]6-nonen(40)

Alle Arbeiten mit Diazomethan müssen im Abzug hinter einer Schutzscheibe ausgeführt werden. Außerdem muß darauf geachtet werden, daß die verwendeten Apparaturen kratzerfrei sind und keine scharfen Kanten aufweisen, da sonst Explosionsgefahr besteht¹¹⁷⁾.

Eine Lösung von 2,14 g (0,01 mol) 2,2-Ethylendioxy-5,6-benzobicyclo[2.2.2]5,7-octadien¹⁹⁾ 39 und 0,2 g Palladium-(II)-acetat in 200 ml Chloroform werden in einem 500 ml Erlenmeyerkolben, der mit einem Gummistopfen mit aufgesetztem Blasenähler und Gaseinleitungsrohr versehen ist, gegeben und mit einem Teflonstab gerührt. Als Entwicklungsgefäß für Diazomethan dient ein 500 ml Erlenmeyerkolben mit Zutropfvorrichtung, Gaseinleitungs- und Gasableitungsrohr.

Das Ableitungsrohr ist über 2 Kühlfallen, die auf -15°C gekühlt sind, mit dem Einleitungsrohr des Reaktionsgefäßes verbunden.

Im Entwicklungsgefäß werden 30 g Kaliumhydroxid in 30 ml Wasser gelöst und nach dem Abkühlen werden 200 ml Diethylenglykolmonoethylether zugegeben, diese Mischung wird ebenfalls mit einem Teflonmagnetstab gerührt.

Anschließend wird das Entwicklungsgefäß im Wasserbad auf 60°C erwärmt und ein gleichmäßiger Argonstrom wird durch die Apparatur geleitet.

Über einen Zeitraum von 2 Stunden wird eine Lösung von 62 g N-Methyl-N-nitroso-p-toluolsulfonamid¹⁸⁾ in 100 ml Anisol in den Entwicklungskolben getropft. Während dieser Zeit werden noch zweimal je 0,1 g Palladium(II)acetat in das Reaktionsgefäß gegeben.

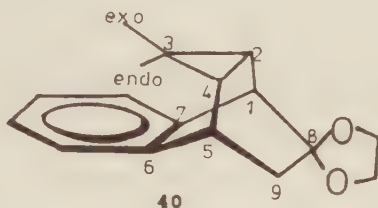
Nach 3 Stunden wird die Lösung vom ausgeschiedenen Palladium abfiltriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen.

Der Rückstand wird über eine Quarzsäule (280 x 24 mm, gefüllt mit Kieselgel S der Firma Riedel de Haen, 0,063-0,2 mm, 2%

Fluoreszenzindikator) mit Hexan/Ether 80:20 (V:V) chromatographiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels bleibt Verbindung **40** weiß kristallin zurück.

Ausbeute: 1,8 g (8,49 mmol) = 85 % der Theorie

Fp.: 117°C



$^1\text{H-NMR}$: (80 MHz, CDCl_3)

δ (in ppm)	Signalform	Anzahl	Zuordnung
6,95-7,2	m	4 H	aromatische Protonen
3,85-4,0	m	4 H	Protonen in der Ethylenedioxy-Brücke
3,30	dd	1 H	H(5)
3,22	d	1 H	H(1)
2,00	m	2 H	H(9) (exo und endo)
1,30	m	2 H	H(2) + H(4)
0,90	m	1 H	H(3)exo
0,20	dd	1 H	H(3)endo

$$J_{1,2} = J_{3,5} = 4 \text{ Hz}$$

MS : 228 (M^+ , 6,4 %), 142 (100), 141 (66), 128

(45), 115 (32), 87 (82), 86 (54), 43 (24), 42 (20)

IR: (KBr-Preßling)

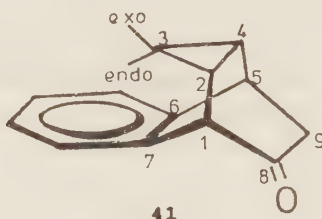
3020, 2960, 2940, 1485, 1470, 1440, 1390, 1340, 1330, 1270,
1240, 1230, 1210, 1180, 1120, 1105, 1085, 1050, 1010, 950, 910,
870, 855, 815, 780, 760, 740, 710, 630 cm^{-1} .

2.2.2. 6,7-Benzotricyclo[3.2.2.0^{2,4}]6-nonen-8-on (41)

1,8 g (8,49 mmol) des Acetals **40** werden in 50 ml Ethanol und 20 ml verdünnter Salzsäure (1:3 verdünnt) gelöst und 24 Stunden bei 40°C gehalten. Anschließend werden 200 ml Wasser zugegeben und das Gemisch wird dreimal mit je 100 ml Ether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen werden zunächst mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und anschließend mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Nach Abziehen des Lösungsmittels bleibt Keton **41** weiß kristallin zurück.

Ausbeute: 1,5 g (8,15 mmol) = 96% der Theorie

Fp.: 65°C



¹H-NMR: (80 MHz, CDCl₃)

δ (in ppm)	Signalform	Anzahl	Zuordnung
6,95-7,20	m	4 H	aromatische Protonen
3,72	d	1 H	H(1)
3,51	dd	1 H	H(5)
2,25	m	2 H	H(9) (exo und endo)
1,44	m	2 H	H(2) + H(4)
0,38	dd	1 H	H(3)exo
-0,40	ddd	1 H	H(3)endo

$$J_{1,2} = J_{4,5} = 3,6 \text{ Hz}$$

MS: 184 (M⁺, 22%), 166 (3), 143 (10), 142 (100), 141 (68), 128 (22), 115 (28), 77 (4), 63 (6), 39 (7)

IR: (KBr-Preßling)

3080, 3020, 2960, 2920, 1750, 1490, 1425, 1400, 1395, 1305,
1200, 1190, 1115, 1110, 1050, 1010, 960, 940, 920, 830, 820,
750, 740, 700 cm^{-1} .

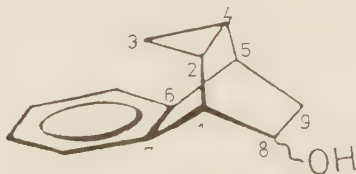
2.2.3. 6,7-Benzotricyclo[3.2.2.0^{2,4}]6-nonen-8-ol (42)

600 mg (3,26 mmol) des Ketons **41** werden in 10 ml absolutem Ether gelöst und unter Stickstoff über 10 Minuten zu einer Suspension von 40 mg (1,02 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 20 ml absolutem Ether zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird 2 Stunden unter Rückfluß gekocht und nach dem Abkühlen werden vorsichtig, zunächst tropfenweise, 5 ml 10%-ige Natriumhydroxid-Lösung zugegeben.

Die Etherphase wird abgetrennt und die wässrige Phase wird noch dreimal mit je 20 ml Ether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen werden zweimal mit gesättigter Kochsalz-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wird abgezogen. Das Produkt **42** bleibt als weißer Feststoff zurück.

Ausbeute: 580 mg (3,12 mmol) = 96% der Theorie

Fp.: 98°C



42

$^1\text{H-NMR}$: (80 MHz, CDCl_3)

δ (in ppm)	Signalform	Anzahl	Zuordnung
6,95-7,20	m	4 H	aromatische Protonen
4,05-4,40	m	1 H	H(8)
3,35	ddd	1 H	H(1)
3,23	m	1 H	H(5)
2,20-2,60	m		
0,95-1,65	m	5 H	H(9) (exo und endo), H(2), H(4), -O-H
0,18	dd	1 H	H(3)exo
-0,72	ddd	1 H	H(3)endo

MS: 186 (M^+ , 2,3%), 168 (1,6), 152 (4), 143 (12), 142 (100), 129 (8), 128 (18), 115 (25).

IR: (KBr-Preßling)

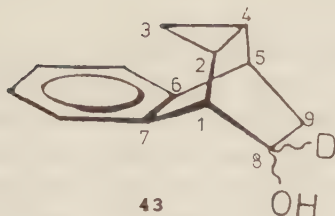
3250, 3010, 2940, 1480, 1460, 1450, 1440, 1420, 1410, 1390, 1355, 1330, 1310, 1100, 1070, 1060, 1020, 970, 910, 840, 810, 755, 730 cm^{-1} .

2.2.4. 8-Deutero-6,7-benzotricyclo[3.2.2.0^{2,4}]6-nonen-8-ol (43)

Der deuterierte Alkohol wird analog zur Verbindung **42** aus 600 mg (3,26 mmol) des Ketons **41** und 40 mg (1 mmol) Lithiumaluminiumdeuterid dargestellt.

Ausbeute: 570 mg (3,05 mmol) = 93% der Theorie

Fp.: 98°C



$^1\text{H-NMR}$: (80 MHz, CDCl_3)

δ (in ppm)	Signalform	Anzahl	Zuordnung
6,95-7,20	m	4 H	aromatische Protonen
3,35	dd	1 H	H(1)
3,23	m	1 H	H(5)
2,28-2,60	m	1 H	
0,95-1,65	m	5 H	H(9) (exo und endo), H(2), H(4), -O-H
0,18	dd	1 H	H(3)exo
-0,72	ddd	1 H	H(3)endo

MS: 187 (M^+ , 0,6%), 169 (1,7), 153 (2), 143 (12), 142
(100), 129 (6), 128 (10), 115 (24).

Deuterium-Bestimmung: (MS, 70 eV)

D_0 : 0,5% D_1 : 99,1% D_2 : 0,4%

IR: (KBr-Preßling)

3250, 3010, 2940, 1480, 1460, 1455, 1420, 1410, 1390, 1355,
1330, 1310, 1100, 1070, 1060, 1020, 970, 910, 840, 810, 755,
730 cm^{-1} .

2.2.5. 6,7-Benzotricyclo[3.2.2.0^{2,4}]6,8-nonadien (38)^{70,71)}

Die Tosylierungsreaktion und die anschließende Eliminierung wurde analog zur für Benzonorbornadien- D_1 beschriebenen Synthese¹⁹⁾ durchgeführt.

500 mg (2,69 mmol) des Alkohols **42** und 1,1 g (5,78 mmol) p-Toluolsulfonsäurechlorid werden in 10 ml trockenem Chloroform gelöst. Anschließend werden bei 0°C 1,7 ml Pyridin innerhalb von 30 Minuten zu dieser Lösung zugetropft, die anschließend noch 1 Stunde im Eisbad und 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt wird. Dann wird ein Gemisch aus 10 g Eis und 7 ml konzentrierter Salzsäure zugegeben, die organische Phase wird mit Chloroform auf 50 ml aufgefüllt, abgetrennt, fünfmal mit Wasser gewaschen, über Calciumchlorid getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen. Das zurückbleibende gelbe Öl wird ohne weitere Reinigung im nächsten Schritt eingesetzt.

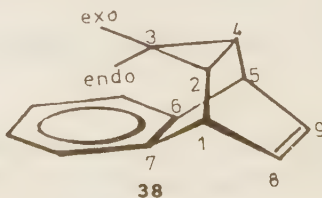
Das rohe Toluolsulfonat wird in 25 ml trockenem Benzol gelöst und unter Stickstoff werden zunächst 0,8 g 18-Crown-6 und anschließend 2,25 g frisch sublimiertes Kalium-*t*-butylat zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 2 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen werden 50 ml Wasser und 50 ml Pentan zu der dunkelgrünen Lösung gegeben, die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase wird noch zweimal mit je 50 ml Pentan extrahiert.

Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit je 50 ml gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wird abgezogen.

Zur weiteren Reinigung wird der Rückstand auf eine kurze (40 x 15 mm) mit Kieselgel (Kieselgel S der Fa. Riedel de Haen, 0,063-0,2 mm) gefüllte Säule aufgegeben und mit Pentan eluiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels bleibt Verbindung **38** als klares Öl, das im Kühlschrank auskristallisiert, zurück.

Ausbeute: 210 mg (1,25 mmol) = 46% der Theorie

Fp.: 40°C (Lit.: 43°C⁷¹⁾)



$^1\text{H-NMR}$: (80 MHz, CDCl_3)

δ (in ppm)	Signalform	Anzahl	Zuordnung
7,05	s	4 H	aromatische Protonen
6,75	dd	2 H	H(8) + H(9)
4,00	ddd	2 H	H(1) + H(5)
1,40	m	2 H	H(2) + H(4)
0,42	dd	1 H	H(3)exo
-0,35	ddd	1 H	H(3)endo

$$J_{1,8} \approx J_{5,9} = 6 \text{ Hz}$$

Es zeigt sich eine leichte Abweichung dieser Werte von den Literaturwerten⁷¹⁾, die jedoch damit zu erklären ist, daß das Literaturspektrum in CCl_4 aufgenommen wurde.

MS: 169 ($M+1$, 12%), 168 (M^+ , 88), 167 (100), 165 (38),
153 (68), 152 (43), 141 (28), 128 (15), 115 (22), 63
(8), 39 (9).

IR: (KBr-Preßling)

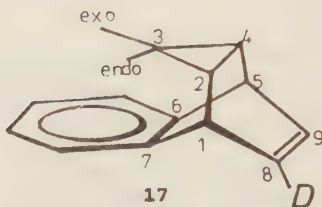
3060, 3020, 2960, 1600, 1470, 1460, 1440, 1400, 1385, 1330,
1285, 1235, 1210, 1170, 1090, 1050, 1035, 1020, 990, 945, 900,
840, 820, 780, 750, 720, 670, 640 cm^{-1} .

2.2.6. 8-Deutero-6,7-benzotricyclo[3.2.2.0^{2,4}]6,8-nonadien (17)

Die deuterierte Verbindung **17** wird ausgehend vom deuterierten Alkohol **43** analog zur undeuterierten Verbindung **38** dargestellt. Es wurden 500 mg (2,69 mmol) **43** eingesetzt.

Ausbeute: 230 mg (1,36 mmol) = 50% der Theorie

Fp.: 41°C



$^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, CDCl_3)

δ (in ppm)	Signalform	Anzahl	Zuordnung
7,05	s	4 H	aromatische Protonen
6,75	d	1 H	H(9)
4,00	ddd	2 H	H(1) + H(5)
1,40	m	2 H	H(2) + H(4)
0,42	dd	1 H	H(3)exo
-0,35	ddd	1 H	H(3)endo

$^{13}\text{C-NMR}$: (100,61 MHz CDCl_3)

141,50 ppm, s (quartäre aromatische C); 139,47 ppm, d (C 8 + C 9); 125,21 ppm, 123,18 ppm, d (tertiäre aromatische C); 41,38 ppm, d (C 1); 41,29 ppm, d (C 5); 19,81 ppm, d (C 2 + C 4); 15,90 ppm, t (C 3).

MS: 170 ($M+1$, 10%), 169 (M^+ , 87), 168 (100), 166 (36), 154 (61), 153 (60), 142 (25), 129 (21), 128 (15), 116 (21), 115 (21), 63 (14), 39 (16).

Deuterium-Bestimmung:

Eine massenspektroskopische Deuterium-Bestimmung war wegen Austauschreaktionen während der Probenvorbereitung nicht möglich, daher wurde der Deuterierungsgrad aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bestimmt. Daraus ergibt sich:

D_0 : 1,0%

D_1 : 99,0%

UV	λ_{max} (nm):	274	267	258
	ϵ_{max} ($l \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$):	455	458	375

IR: (KBr-Preßling)

3060, 3020, 2960, 1600, 1470, 1460, 1440, 1400, 1385, 1330,
1285, 1235, 1210, 1170, 1090, 1050, 1035, 1020, 990, 945, 900,
840, 820, 780, 750, 720, 670, 640 cm^{-1} .

2.2.7. 6,7-Benzobicyclo[3.2.2]6-nonen-8-ol (45)

Die Darstellung des Alkohols **45** erfolgte in Anlehnung an eine allgemeine Arbeitsvorschrift zur Hydroborierung⁷⁴⁾.

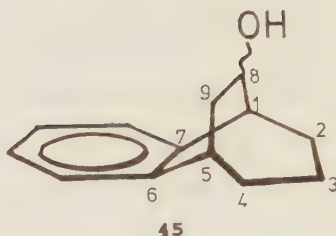
1 g (5,88 mmol) 6,7-Benzobicyclo[3.2.2]6,8-nonadien **44**¹⁹⁾, 90 mg Natriumborhydrid und 3,5 ml über Lithiumaluminiumhydrid destillierter Diethylenglykoldimethylether werden unter Stickstoff in einem 50 ml Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Tropftrichter, Gaseinleitungsrohr und Gasableitungsrohr, das über ein mit Calciumchlorid gefülltes Trockenrohr mit dem Abzugskamin verbunden war, zusammengegeben und in ein Wasserbad von Raumtemperatur eingetaucht.

Zu dieser Lösung werden innerhalb von 15 Minuten 400 μl frisch destilliertes Bortrifluorid-Etherat zugetropft, dabei fällt das gebildete Boran als weißer Niederschlag aus. Nach einer Stunde Rühren im Wasserbad wird das Boran durch Zugabe von 500 μl Wasser zersetzt. Anschließend wird das Wasserbad auf 40°C aufgeheizt und 600 μl 12%-ige Natriumhydroxid-Lösung sowie 600 μl 30%-iges Wasserstoffperoxid werden zugegeben.

Nach weiteren 30 Minuten bei Raumtemperatur werden 50 ml Ether zugegeben. Die etherische Phase wird abgetrennt und zunächst zweimal mit je 50 ml gesättigter Eisen-II-Sulfat-Lösung, dann dreimal mit je 30 ml Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abgezogen, dabei bleibt der Alkohol **45** als weiße kristalline Masse zurück.

Ausbeute: 1 g (5,32 mmol) = 90% der Theorie

Fp.: 92°C



$^1\text{H-NMR}$: (80 MHz, CDCl_3)

δ (in ppm)	Signalform	Anzahl	Zuordnung
7,00-7,20	m	4 H	aromatische Protonen
4,38	dt	1 H	H(8)
3,00	m	2 H	H(1) + H(5)
1,90-2,70	m	2 H	H(9) (exo und endo)
1,40-1,85	m	7 H	H(2)-H(4) (exo und endo) -O-H

MS: 189 ($\text{M}+1$, 7%), 188 (M^+ , 60), 170 (20), 145 (26), 144 (100), 129 (92), 128 (33), 127 (12), 116 (28), 115 (26), 91 (14).

IR: (KBr-Preßling)

3300, 2920, 2850, 1490, 1455, 1445, 1330, 1300, 1260, 1190, 1155, 1100, 1070, 1055, 1030, 985, 920, 870, 800, 750, 730 cm^{-1} .

2.2.8. 6,7-Benzobicyclo[3.2.2]nonen-8-on (46)

Die Oxidation des Alkohols **45** zum Keton erfolgte analog zu Literaturvorschriften⁷⁵⁾.

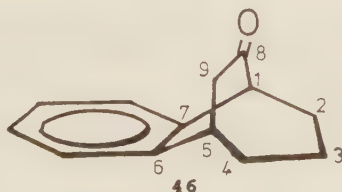
1g (5,32 mmol) des Alkohols **45** wird in 25 ml Ether gelöst und mit einem Eis/Kochsalz-Bad auf -15°C heruntergekühlt. Zu dieser Lösung werden innerhalb von 30 Minuten 5,4 ml kalte Dichromat-Lösung (100 g (0,33 mol) Natriumdichromat werden in 300 ml Was-

ser gelöst, mit 136 g 97%-iger Schwefelsäure versetzt und mit Wasser auf 500 ml aufgefüllt) zugetropft. Während des Zutropfens muß stark gerührt werden und die Temperatur im Reaktionsgefäß darf 0°C nicht überschreiten. Nach weiteren 20 Minuten bei Raumtemperatur werden 25 ml Ether zugegeben und die organische Phase wird abgetrennt. Die wässrige Phase wird noch zweimal mit je 50 ml Ether extrahiert.

Die vereinigten Etherphasen werden fünfmal mit je 50 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und anschließend zweimal mit je 50 ml Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wird abgezogen.

Zur weiteren Reinigung wird das Rohprodukt über eine Quarzsäule (280 x 24 mm, gefüllt mit Kieselgel S der Fa. Riedel de Haen, 0,063-0,2 mm, 2% Fluoreszenzindikator) mit Hexan/Ether 80:20 (V:V) chromatographiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels bleibt das Keton **46** als klares Öl zurück.

Ausbeute: 730 mg (3,92 mmol) = 73% der Theorie



$^1\text{H-NMR}$: (80 MHz, CDCl_3)

δ (in ppm)	Signalform	Anzahl	Zuordnung
7,00-7,30	m	4 H	aromatische Protonen
3,57	t	1 H	H(1)
3,30	m	1 H	H(5)
2,60	dd	2 H	H(9) (exo und endo)
1,30-1,95	m	6 H	H(2)-H(4) (exo und endo)

MS: 187 ($\text{M}+1$, 10%), 186 (M^+ , 58), 144 (81), 142 (20), 130 (19), 129 (100), 128 (39), 127 (12), 116 (33), 115 (38), 77 (12), 51 (10), 38 (11).

IR: (NaCl-Platten)

3020, 3000, 2960, 2880, 1720, 1480, 1470, 1440, 1425, 1390,
1350, 1330, 1280, 1225, 1190, 1160, 1100, 1010, 990, 980, 930,
905, 880, 850, 795, 760, 700, 640 cm^{-1} .

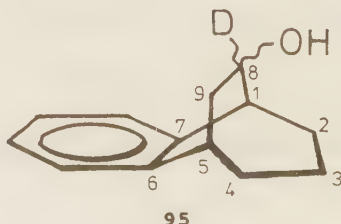
2.2.9. 8-Deutero-6,7-benzobicyclo[3.2.2]nonen-8-ol (95)

700 mg (3,76 mmol) des Ketons **46** werden in 12 ml absolutem Ether gelöst und unter Stickstoff über 15 Minuten zu einer Suspension von 46 mg (1,15 mmol) Lithiumaluminiumdeuterid in 25 ml absolutem Ether zugetropft.

Das Reaktionsgemisch wird 2 Stunden unter Rückfluß gekocht und nach dem Abkühlen werden vorsichtig, zunächst tropfenweise, 5 ml 10%-ige Natriumhydroxid-Lösung zugegeben. Die Etherphase wird abgetrennt und die wässrige Phase wird noch dreimal mit je 20 ml Ether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen werden zweimal mit je 30 ml gesättigter Kochsalz-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wird abgezogen. Der Alkohol **95** bleibt als weißer Feststoff zurück.

Ausbeute: 600 mg (3,17 mmol) = 84% der Theorie

Fp.: 92°C



$^1\text{H-NMR}$: (80 MHz, CDCl_3)

δ (in ppm)	Signalform	Anzahl	Zuordnung
7,00-7,20	m	4 H	aromatische Protonen
3,00	m	2 H	H(1) + H(5)
1,90-2,70	m	2 H	H(9) (exo und endo)
1,40-1,85	m	7 H	H(2)-H(4) (exo und endo) -O-H

MS: 190 ($M+1$, 8%), 188 (M^+ , 50), 171 (10), 145 (16), 144 (100), 130 (20), 129 (84), 128 (24), 116 (30), 115 (18), 91 (10).

Deuterium-Bestimmung: (MS, 70 eV)

D_0 : 0,6% D_1 : 99,3% D_2 : 0,1%

IR: (KBr-Preßling)

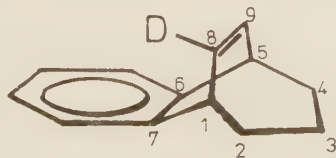
3300, 2920, 2850, 1490, 1455, 1445, 1330, 1300, 1260, 1190, 1155, 1100, 1070, 1055, 1030, 985, 920, 870, 800, 750, 730 cm^{-1} .

2.2.10. 8-Deutero-6,7-benzobicyclo[3.2.2]nona-6,8-dien (16)

Das Alken **16** wurde aus dem deuterierten Alkohol **95** analog zur Synthese des Diens **38** aus dem entsprechenden Alkohol **42** durch Tosylierung und anschließende Eliminierung mit Kalium-*t*-butylat und 18-Crown-6 in Benzol dargestellt.

Es wurden 600 mg (3,21 mmol) **95** eingesetzt, nach der üblichen Aufarbeitung blieb Produkt **16** als klares Öl zurück.

Ausbeute: 190 mg (1,12 mmol) = 35% der Theorie



16

$^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, CDCl_3)

δ (in ppm)	Signalform	Anzahl	Zuordnung
7,20	s	4 H	aromatische Protonen
6,48	d	1 H	H(9)
3,50	m	2 H	H(1) + H(5)
1,70			
1,55	m	6 H	H(2)-H(4) (exo und endo)
1,35			

$$J_{5,9} = 6,5 \text{ Hz}$$

$^{13}\text{C-NMR}$: (100,61 MHz, CDCl_3)

143,4 ppm, s (quartäre aromatische C); 134,3 ppm, d (C 8 + C 9); 125,5 ppm, 125,0 ppm, d (tertiäre aromatische C); 40,5 ppm, d (C 1 + C 5); 26,61 ppm, t (C 3); 23,08 ppm, t (C 2 + C 4).

MS: 172 ($\text{M}+1$, 8%), 171 (M^+ , 52), 143 (66), 142 (100), 141 (20), 130 (12), 129 (46), 128 (12), 116 (14).

Deuterium-Bestimmung:

Eine massenspektroskopische Deuterium-Bestimmung war wegen Austauschreaktionen während der Probenvorbereitung nicht möglich, daher wurde der Deuterierungsgrad aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bestimmt. Daraus ergibt sich:

$$\text{D}_0: 0,4\% \qquad \text{D}_1: 99,6\%$$

UV:	λ_{max} (nm):	219	250	268	274
	ϵ_{max} ($\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$):	3834	195	270	260

IR: (NaCl-Platten)

3040, 3020, 2910, 2860, 1625, 1480, 1455, 1440, 1360, 1290, 1240, 1155, 1140, 1060, 1035, 935, 915, 805, 750, 735, 700, 685 cm^{-1} .

2.2.11. 8,9-Benzobicyclo[5.2.0]nonen-1-ol (47)

Die Darstellung des Alkohols 47 erfolgte, bis auf die Aufarbeitung, entsprechend der Literaturvorschrift⁷⁸⁾.

In einem 250 ml Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Gaseinleitungsrohr und aufgesetztem Tropftrichter werden unter Stickstoff 13,9 g (0,36 mol) Natriumamid in 140 ml trockenem Tetrahydrofuran suspendiert. Zu dieser Suspension wird anschließend über 15 Minuten eine Lösung von 20 g (0,18 mol) Cycloheptanon in 35 ml trockenem Tetrahydrofuran zugetropft, dabei wird das Reaktionsgemisch im Wasserbad auf 40°C aufgeheizt. Nach beendeter Zugabe wird noch 2 Stunden bei 40°C gerührt.

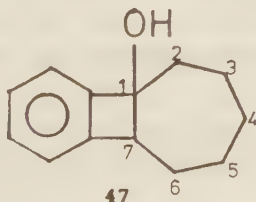
Anschließend werden 14 g (0,089 mol) Brombenzol in einer Portion zugegeben und es wird noch 1 Stunde bei 40-45°C gerührt.

Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch auf eine Mischung von 100 g Eis und 30 ml konzentrierter Salzsäure geschüttet, die organische Phase wird abgetrennt und die wäßrige Phase wird dreimal mit je 100 ml Ether extrahiert.

Die vereinigten organischen Phasen werden zunächst mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und anschließend mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und der Ether wird am Rotationsverdampfer abgezogen. Überschüssiges Brombenzol und Cycloheptanon wird im Hochvakuum abdestilliert (0,01 Torr, Siedebereich 40-60°C), dabei kristallisiert Alkohol 47 in Form weißer Kristalle aus. Der Rückstand wird in wenig kaltem Pentan aufgenommen, über eine Glasfilternutsche abfiltriert, mit wenig kaltem Pentan nachgewaschen und an der Luft getrocknet.

Ausbeute: 15 g (0,081 mol) = 90% der Theorie

Fp.: 95°C (Lit.: 96°C⁷⁸⁾)



$^1\text{H-NMR}$: (80 MHz, CDCl_3)

δ (in ppm)	Signalform	Anzahl	Zuordnung
7,0-7,2	m	4 H	aromatische Protonen
3,45	dd	1 H	H(7)
1,20-2,30	m	11 H	H(2)-H(6), -O-H

MS: 188 (M^+ , 8%), 170 (10), 146 (16), 145 (100), 142 (18),
141 (22), 132 (20), 131 (21), 129 (14), 115 (16), 103
(10), 91 (22), 77 (12), 57 (14), 39 (10).

IR: (KBr-Preßling)

3420, 3060, 3020, 2920, 2850, 1450, 1405, 1360, 1335, 1270,
1200, 1180, 1120, 1050, 1025, 1000, 960, 950, 910, 870, 845,
775, 750, 735, 690 cm^{-1} .

2.2.12. 8,9-Benzobicyclo[5.2.0]1,8-nonadien (48)

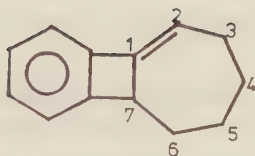
Die Dehydratisierung des Alkohols **47** zu **48** erfolgte in Anlehnung an das für ähnliche Verbindungen beschriebene Verfahren⁷⁸⁾, das gegenüber der Literatursynthese⁷⁹⁾ den Vorteil der besseren Ausbeute und leichteren Aufarbeitung hat.

15 g **47** werden in 500 ml trockenem Benzol gelöst und zusammen mit 500 mg p-Toluolsulfonsäure 5 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wird das Lösungsmittel abgezogen.

Zur weiteren Reinigung wird das Produkt auf eine mit Kieselgel (Kieselgel S der Fa. Riedel de Haen, 0,063-0,2 mm) gefüllte Säule (200 x 30 mm) gegeben und mit Pentan eluiert.

Nach Abziehen des Lösungsmittels bleibt Produkt **48** als klares Öl zurück.

Ausbeute: 12,5 g (0,074 mol) = 91% der Theorie

**48**

$^1\text{H-NMR}$: (80 MHz, CDCl_3)

δ (in ppm)	Signalform	Anzahl	Zuordnung
7,0-7,2	m	4 H	aromatische Protonen
6,00	dd	1 H	H(2)
3,70	dd	1 H	H(7)
1,1-2,5	m	8 H	H(3)-H(6)

$$J_{2,3\text{exo}} = J_{2,3\text{endo}} = 6 \text{ Hz}$$

MS: 170 (M^+ , 56%), 169 (15), 155 (19), 142 (80), 141 (100), 129 (43), 128 (41), 115 (30), 91 (10), 63 (11), 51 (10), 41 (11), 39 (14).

2.2.13. 1,2-Epoxy-benzobicyclo[5.2.0]8-nonen (49)

Die Epoxidierung wurde nach einem für ähnliche Verbindungen beschriebenen Verfahren⁷⁶⁾ durchgeführt.

12,5 g (0,074 mol) des Alkens **48** werden in 400 ml trockenem Chloroform gelöst und auf 0°C heruntergekühlt. Zu dieser Lösung wird über einen Zeitraum von 1 Stunde eine Lösung von 18,9 g (0,11 mol) m-Chlorperbenzoesäure in 400 ml Chloroform zuge tropft. Es wird noch 3 Stunden im Eisbad gerührt und anschließend wird das Reaktionsgemisch 2 Tage bei 0°C in den Kühltank gestellt.

Die ausgefallene Benzoesäure wird abfiltriert und die Lösung wird jeweils zweimal mit 400 ml gesättigter Natriumhydrogensulfat-Lösung, gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Nach dem Trocknen der

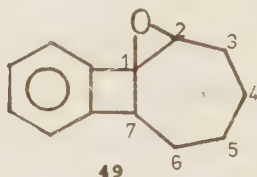
organischen Phase mit Calciumchlorid wird das Lösungsmittel abgezogen.

Der Rückstand wird über eine mit Kieselgel (Kieselgel S der Fa. Riedel de Haen, 0,063-0,2 mm, 2% Fluoreszenzindikator) gefüllte Quarzsäule (350 x 40 mm) mit Hexan/Ether 80:20 (V:V) chromatographiert.

Nach Abziehen des Lösungsmittels bleibt **49** als weiße kristalline Masse zurück.

Ausbeute: 8,4 g (0,045 mol) = 61% der Theorie

Fp.: 35-40°C



$^1\text{H-NMR}$: (80 MHz, CDCl_3)

δ (in ppm)	Signalform	Anzahl	Zuordnung
7,0-7,4	m	4 H	aromatische Protonen
3,80	m	1 H	H(7)
3,54	m	1 H	H(2)
1,3-2,2	m	8 H	H(3)-H(6)

MS: 186 (M^+ , 3%), 185 (6), 158 (10), 157 (23), 145 (12), 129 (20), 128 (16), 115 (22), 112 (12), 100 (20), 98 (27), 83 (18), 80 (24), 70 (28), 69 (49), 68 (36), 67 (12), 56 (45), 55 (100), 43 (21), 42 (62), 41 (84), 39 (55).

IR: (KBr-Preßling)

3020, 2920, 2860, 1580, 1460, 1430, 1420, 1390, 1300, 1260, 1070, 1010, 980, 900, 850, 810, 750, 720, 670, 650 cm^{-1} .

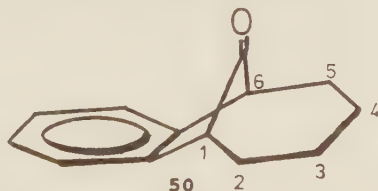
2.2.14. 7,8-Benzobicyclo[4.2.1]7-nonen-9-on (50)

Die Darstellung des Ketons **50** erfolgte analog zur Literaturvorschrift⁸⁰⁾.

6 g (0,032 mol) des Epoxids **49** werden mit Petrolether (40-60°C) auf eine Quarzsäule (350 x 40 mm), die mit saurem Aluminiumoxid (Aluminiumoxid 90 der Fa. Merck, 0,063-0,2 mm, sauer, Aktivitätsstufe I, 2% Fluoreszenzindikator) gefüllt ist, aufgegeben und 1 Stunde stehengelassen. Anschließend wird mit Petrolether (40-60°C)/Ether 80:20 (V:V) eluiert.

Nach Abziehen des Lösungsmittels bleibt Keton **50** als klares Öl zurück.

Ausbeute: 4,8 g (0,026 mol) = 80% der Theorie



¹H-NMR: (80 MHz, CDCl₃)

δ (in ppm)	Signalform	Anzahl	Zuordnung
7,25	s	4 H	aromatische Protonen
3,52	dd	2 H	H(1) + H(6)
1,15-2,30	m	8 H	H(2)-H(5)

MS: 187 (M+1, 8%), 186 (M⁺, 60), 158 (46), 143 (33), 130 (67), 129 (100), 128 (38), 117 (12), 116 (14), 115 (42), 91 (10), 39 (11).

IR: (NaCl-Platten)

3020, 2925, 2860, 1750, 1700, 1480, 1460, 1450, 1360, 1285, 1260, 1215, 1160, 1145, 1040, 1020, 980, 840, 780, 760, 740, 700 cm^{-1} .

2.1.15. 9,10-Benzobicyclo[4.2.2]9-decen-7-on (51)

Die Darstellung der des ringerweiterten Ketons **51** erfolgte analog zu einer von Shechter⁸²⁾ für ein ähnliches System angewandten Synthese.

a) Darstellung einer etherischen Diazomethan-Lösung¹⁰⁰⁾

In einem 250 ml Erlenmeyerkolben werden 50 ml Ether mit 15 ml 40%iger Kaliumhydroxidlösung unterschichtet und im Eisbad auf 0°C heruntergekühlt.

Unter starkem Rühren werden dazu 4,35 g (0,042 mol) N-Nitrosomethylharnstoff¹¹⁹⁾ zugegeben, wobei darauf geachtet werden muß, daß die Temperatur im Reaktionsgefäß +5°C nicht überschreitet. 10 Minuten nach der letzten Zugabe wird die Etherphase abdekantiert und im Eisbad 3 Stunden über festem Kaliumhydroxid getrocknet.

b) Durchführung der Reaktion

3 g (0,016 mol) 7,8-Benzobicyclo[4.2.1]non-7-en-9-on **50** werden in einem Erlenmeyerkolben in einem Gemisch von 17 ml trockenem Chloroform und 9 ml absolutem Methanol gelöst, im Eisbad auf 0°C heruntergekühlt und 0,2 g Lithiumchlorid werden als Katalysator zugegeben.

Anschließend wird die Diazomethan-Lösung zugegeben, der Kolben mit einem durchbohrten Gummistopfen mit aufgesetztem Blasenähler verschlossen und 24 Stunden im Eisbad stehengelassen. Während dieser Zeit wird, sobald die Gasentwicklung nachläßt, jeweils eine Spatelspitze Lithiumchlorid zugegeben.

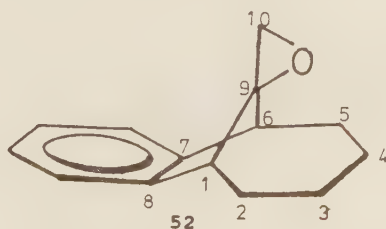
Zur Zersetzung überschüssigen Diazomethans wird nach beendeter Reaktion etwas Ameisensäure zugegeben. Dann wird die Lösung mit je 50 ml Wasser, gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und gesättigter Kochsalz-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wird abgezogen.

Zur weiteren Reinigung wird das Rohgemisch über eine mit basischem Aluminiumoxid (Aluminiumoxid 90 der Fa. Merck, 0,063-0,2 mm, Aktivitätsstufe I, basisch, 2% Fluoreszenzindikator) gefüllten Quarzsäule (230 x 24 mm) zunächst mit Hexan/Ether 80:20 (V:V) und nach Elution der ersten Fraktion mit reinem Ether chromatographiert.

Nach Abziehen des Lösungsmittels der ersten Fraktion bleibt ein weißer Feststoff zurück, der aufgrund seiner spektroskopischen Daten als Spiro[7,8-Benzobicyclo[4.2.1]7-decen]-9-oxiran **52** identifiziert werden konnte. Eine Zuordnung, ob das Oxiran exo- oder endo zum Benzolring steht, konnte aus den spektroskopischen Daten nicht getroffen werden.

Ausbeute: 600 mg (3 mmol) = 19% der Theorie

Fp.: 79°C



$^1\text{H-NMR}$: (80 MHz, CDCl_3)

δ (in ppm)	Signalform	Anzahl	Zuordnung
7,20	s	4 H	aromatische Protonen
3,06	dd	2 H	H(1) + H(6)
2,80	s	2 H	H(10)
1,1-2,0	m	8 H	H(2)-H(5)

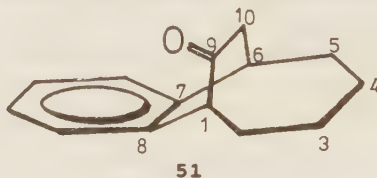
MS: 201 ($\text{M}+1$, 8%), 200 (M^+ , 50), 171 (20), 170 (100), 169 (17), 158 (11), 143 (16), 142 (81), 141 (68), 130 (18), 129 (44), 121 (41), 116 (12), 115 (39).

IR: (KBr-Preßling)

3025, 3015, 2920, 2860, 1480, 1470, 1450, 1440, 1410, 1390, 1330, 1285, 1260, 1235, 1185, 1170, 1110, 1020, 1010, 970, 945, 910, 880, 840, 785, 775, 745, 630 cm^{-1} .

Nach Abziehen des Lösungsmittels der 2. Fraktion, die mit reinem Ether eluiert wurde bleibt das gewünschte Produkt **51** als klares Öl zurück.

Ausbeute: 1,6 g (8 mmol) = 50% der Theorie



$^1\text{H-NMR}$: (80 MHz, CDCl_3)

δ (in ppm)	Signalform	Anzahl	Zuordnung
7,0-7,2	m	4 H	aromatische Protonen
3,55	dd	1 H	H(1)
3,25	m	1 H	H(6)
2,25-2,60	m	2 H	H(10) (exo und endo)
1,20-2,10	m	8 H	H(2)-H(5)

$$J_{1,2\text{exo}} = J_{1,2\text{endo}} = 6 \text{ Hz}$$

MS: 201 ($M+1$, 12%), 200 (M^+ , 63), 188 (30), 158 (35), 157 (27), 145 (59), 144 (40), 143 (31), 132 (34), 131 (53), 130 (67), 129 (100), 128 (45), 117 (47), 115 (66), 104 (33), 91 (47), 77 (20), 55 (24), 41 (34), 39 (32).

IR: (NaCl-Platten)

3020, 2930, 2870, 1705, 1495, 1450, 1410, 1365, 1320, 1270,
1240, 1175, 1135, 1060, 1035, 1000, 940, 860, 835, 790, 770,
750, 725, 700 cm^{-1} .

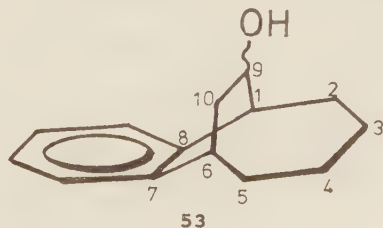
2.2.16. 7,8-Benzobicyclo[4.2.2]7-decen-9-ol (53)

600 mg (3 mmol) des Ketons **51** werden nach dem in 2.2.3. beschriebenen Verfahren mit 36 mg Lithiumaluminiumhydrid in absolutem Ether reduziert.

Nach der üblichen Aufarbeitung bleibt Alkohol **53** als weißer Feststoff zurück.

Ausbeute: 550 mg (2,72 mmol) = 91% der Theorie

Fp.: 104°C



$^1\text{H-NMR}$: (80 MHz, CDCl_3)

δ (in ppm)	Signalform	Anzahl	Zuordnung
7,0-7,2	m	4 H	aromatische Protonen
4,21	ddd	1 H	H(9)
3,15-3,48	m	2 H	H(1) + H(6)
2,20-2,90	m	2 H	H(10) (exo und endo)
1,2-2,0	m	9 H	H(2)-H(5), -O-H

MS: 202 (M^+ , 2%), 190 (3,5), 96 (14), 82 (10), 81 (44),
71 (13), 68 (37), 67 (25), 57 (100), 55 (27), 44
(26), 41 (40), 39 (22).

IR: (KBr-Preßling)

3400, 2920, 2860, 1460, 1400, 1370, 1340, 1320, 1160, 1120, 1045, 1035, 920, 750, 700 cm^{-1} .

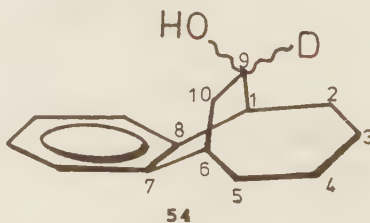
2.2.17. 9-Deutero-7,8-Benzobicyclo[4.2.2]7-decen-9-ol (54)

600 mg (3 mmol) **51** werden wie in 2.2.4.beschrieben mit 40 mg (0,95 mmol) Lithiumaluminiumdeuterid in absolutem Ether reduziert.

Nach der üblichen Aufarbeitung bleibt Alkohol **54** als weißer Feststoff zurück.

Ausbeute: 570 mg (2,81 mmol) = 94% der Theorie

Fp.: 104°C



$^1\text{H-NMR}$: (80 MHz, CDCl_3)

δ (in ppm)	Signalform	Anzahl	Zuordnung
7,0-7,2	m	4 H	aromatische Protonen
3,15-3,48	m	2 H	H(1) + H(6)
2,20-2,90	m	2 H	H(10) (exo und endo)
1,2-2,0	m	9 H	H(2)-H(5), -O-H

MS: (203 (M^+ , 2%), 191 (6), 97 (18), 82 (40), 81 (14), 72 (12), 69 (20), 68 (42), 67 (12), 58 (100), 55 (38), 44 (23), 41 (36), 39 (24).

Deuterium-Bestimmung: (MS, 20 eV)

D_0 : 0,6 % D_1 : 99,3 % D_2 : 0,1%

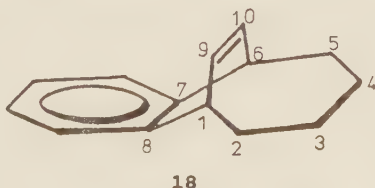
IR: (KBr-Preßling)

3400, 2920, 2860, 1490, 1460, 1440, 1400, 1370, 1340, 1320,
1160, 1120, 1045, 1035, 920, 750, 700 cm^{-1} .

2.2.18. 7,8-Benzobicyclo[4.2.2]7,9-decadien (18)

Das Dien **18** wird aus dem Alkohol **53** durch die in 2.2.5. beschriebene Reaktionssequenz Tosylierung und anschließende Eliminierung mit Kalium-*t*-butylat und 18-Crown-6 in Benzol dargestellt. Es wurden 500 mg (2,47 mmol) **53** eingesetzt. Nach der üblichen Aufarbeitung blieb das Dien **18** als klares Öl zurück.

Ausbeute: 240 mg (1,30 mmol) = 53% der Theorie



$^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, CDCl_3)

δ (in ppm)	Signalform	Anzahl	Zuordnung
7,05-7,20	m	4 H	aromatische Protonen
6,11	dd	2 H	H(9) + H(10)
3,58	ddd	2 H	H(1) + H(6)
1,30-1,90	m	8 H	H(2)-H(5)

$$J_{1,9} = J_{6,10} = 6 \text{ Hz}$$

^{13}C -NMR: (100,61 MHz, CDCl_3)

144,95 ppm, s (quartäre aromatische C); 128,08 ppm, d (C 9 und C 10); 126,96 ppm, 125,76 ppm, d (tertiäre aromatische C); 40,53 ppm, d (C 1 und C 6); 37,86 ppm, t (C 2 und C 5); 24,66 ppm, t (C 3 und C 4)

MS: 184 (M^+ , 40%), 173 (85), 172 (45), 155 (10), 144 (22), 143 (24), 142 (42), 141 (100), 130 (26), 129 (76), 128 (82), 115 (58), 91 (30), 77 (20), 41 (18), 39 (27).

Hochauflösende MS:

Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{16}$: $\text{M}/e = 184,1252$

Gefunden: $\text{M}/e = 184,1246$

IR: (NaCl-Platten)

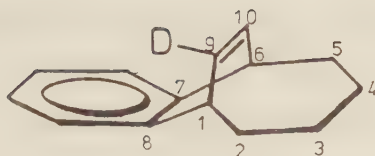
3010, 2920, 2875, 1600, 1490, 1480, 1465, 1450, 1430, 1420, 1390, 1375, 1340, 1320, 1220, 1200, 1160, 1030, 1010, 830, 750, 740, 700, 640 cm^{-1} .

UV:	λ_{max} (nm):	219	251	269	276
	ϵ_{max} ($1 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$):	3785	215	374	256

2.2.19. 9-Deutero-7,8-Benzobicyclo[4.2.2]7,9-decadien (19)

Das deuterierte Dien **19** wurde analog zur undeuterierten Verbindung **18** aus 500 mg (2,46 mmol) des Alkohols **54** dargestellt.

Ausbeute: 255 mg (1,38 mmol) = 56% der Theorie



19

$^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, CDCl_3)

δ (in ppm)	Signalform	Anzahl	Zuordnung
7,05-7,20	m	4 H	aromatische Protonen
6,11	d	1 H	H(10)
3,58	ddd	2 H	H(1) + H(6)
1,30-1,90	m	8 H	H(2)-H(5)

$$J_{6,10} = 6 \text{ Hz}$$

$^{13}\text{C-NMR}$: (100,61 MHz, CDCl_3)

144,95 ppm, s (quartäre aromatische C); 128,08 ppm, d (C 9 und C 10); 126,96 ppm, 125,76 ppm, d (tertiäre aromatische C); 40,47 ppm, d (C 1); 40,39 ppm, d (C 6); 37,66 ppm, t (C 2 und C 5); 24,66 ppm, t (C 3 und C 4).

MS: 185 (M^+ , 53%), 173 (18), 172 (10), 156 (10), 144 (12), 143 (43), 142 (100), 141 (47), 131 (16), 130 (40), 129 (86), 128 (24), 117 (10), 116 (27), 115 (16), 91 (10), 41 (10), 39 (14).

Deuterium-Bestimmung:

Eine massenspektroskopische Deuterium-Bestimmung war wegen Austauschreaktionen während der Probenvorbereitung nicht möglich, daher wurde der Deuterierungsgrad aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bestimmt. Daraus ergibt sich:

D_0 : 0,6%

D_1 : 99,4%

IR: (NaCl-Platten)

3010, 2920, 2875, 1600, 1490, 1480, 1465, 1450, 1430, 1420,
1390, 1375, 1340, 1320, 1220, 1200, 1160, 1030, 1010, 830, 750,
740, 700, 630 cm^{-1} .

UV:

λ_{max} (nm):	219	251	269	276
ϵ_{max} ($\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$):	3779	214	374	253

2.2.19. 2,3-Dibrom-benzobicyclo[2.2.1]5-hepten (64a) + (64b)

Die Synthese der isomeren Dibromide **64a** und **64b** wurde analog zu einer Synthese von Wilt⁹²⁾ durchgeführt.

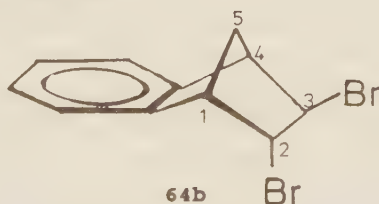
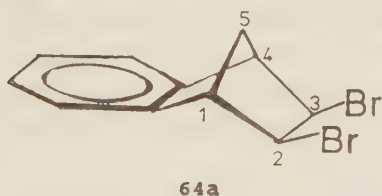
18 g (0,13 mol) 5,6-Benzobicyclo[2.2.1]2,5-heptadien **63**⁹¹⁾ und 20 g (0,062 mol) 1,2-Dibrom-1,1,2,2,-tetrachlorethan werden in 500 ml trockenem Tetrachlorkohlenstoff gelöst und mit einer neben den Kolben gehängten 200 W Glühbirne 5 Stunden belichtet. Dabei siedet die Lösung unter Rückfluß. Nach 2 Stunden und nach 4 Stunden werden jeweils 15 g (0,046 mol) 1,2-Dibrom-1,1,2,2-tetrachlorethan zugegeben.

Nach dem Abkühlen wird das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand wird auf eine mit Kieselgel (Kieselgel S der Fa. Riedel de Haen, 0,063-0,2 mm) gefüllte Säule (380 x 40 mm) gegeben und mit Pentan eluiert.

Nach dem Abziehen des Lösungsmittels bleibt das Isomerengemisch als klares Öl zurück.

Die nachfolgenden spektroskopischen Daten beziehen sich auf das Isomerengemisch.

Ausbeute: 28 g (0,093 mol) = 71% der Theorie.



¹H-NMR: (80 MHz, CDCl₃)

δ(in ppm)	Signalform	Anzahl	Zuordnung
7,10-7,30	m	4 H	aromatische Protonen
4,61	dd	0,93 H	H(2) 64b
4,12	d	0,15 H	H(2) + H(3) 64a
3,82	dd	0,93 H	H(3) 64b
3,48	m	2 H	H(1) + H(4) 64a und 64b
2,10-2,60	m	2 H	H(7) 64a und 64b

$$J_{3,4}\text{64a} = J_{2,4}\text{64a} = 2,4 \text{ Hz}$$

MS: 304 (2%), 302 (4), 300 (2), 223 (58), 221 (60), 166 (10), 164 (8), 142 (64), 141 (100), 116 (26), 115 (54), 89 (8), 71 (8), 63 (14), 39 (12).

IR: (NaCl-Platten)

3020, 2980, 2940, 2880, 1470, 1430, 1420, 1400, 1340, 1310, 1275, 1260, 1240, 1170, 1070, 1050, 1015, 965, 930, 895, 875, 860, 820, 790, 750, 720, 710 cm^{-1} .

2.2.20. 2-Bromo-benzobicyclo[2.2.1]2,5-heptadien (65)

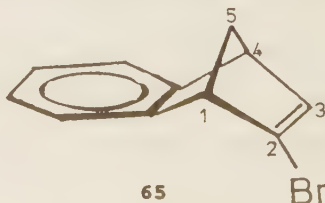
Die Durchführung der Reaktion erfolgte, abweichend von der Literaturvorschrift⁹²⁾, analog zur Vorschrift zur Wasserabspaltung aus 5,6-Benzobicyclo[2.2.1]hept-5-en-7-ol¹⁹⁾.

26 g (0.086 mol) des Gemischs aus **64a** und **64b** und 2 g 18-Crown-6 werden unter Stickstoff in 200 ml trockenem Benzol gelöst, 25 g frisch sublimiertes Kalium-*t*-butylat werden zugegeben und das Reaktionsgemisch wird 3 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen werden 100 ml Wasser und 200 ml Ether zugegeben, die organische Phase wird abgetrennt, zweimal mit je 200 ml gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wird abgezogen.

Zur weiteren Reinigung wird der Rückstand auf die in 2.2.19. beschriebene Säule gegeben und mit Pentan eluiert.

Nach Abziehen des Lösungsmittels bleibt **65** als klares Öl zurück.

Ausbeute: 16 g (0,072 mol) = 84% der Theorie



$^1\text{H-NMR}$: (80 MHz, CDCl_3)

δ (in ppm)	Signalform	Anzahl	Zuordnung
6,90-7,50	m	4 H	aromatische Protonen
6,74	ddd	1 H	H(3)
3,90	m	2 H	H(1) + H(4)
2,63	ddd	1 H	H(7)exo
2,31	m	1 H	H(7)endo

MS: 223 (3%), 222 (14), 220 (14), 142 (24), 141 (100),
139 (14), 116 (12), 115 (36), 104 (16), 91 (10), 63
(12).

IR: (NaCl-Platten)

3040, 2980, 2940, 1790, 1760, 1725, 1610, 1560, 1465, 1420,
1400, 1370, 1275, 1200, 1010, 1000, 970, 935, 905, 880, 840,
800, 755, 730, 675 cm^{-1} .

2.2.21. 1,2-Dibrom-benzobicyclo[2.2.1]5-hepten (66)

Die Darstellung von **66** erfolgte ,bis auf die Aufarbeitung, entsprechend der Literaturvorschrift⁹³⁾.

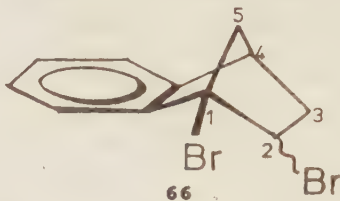
Zu 16 g (0,072 mol) **65** werden 200 ml 48% ige Bromwasserstoffsäure gegeben und das Reaktionsgemisch wird 24 Stunden unter Rückfluß gekocht.

Nach dem Abkühlen wird mit Wasser auf 1000 ml verdünnt und die wäßrige Phase wird dreimal mit je 300 ml Hexan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit je 300 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und gesättigter Kochsalz-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wird abgezogen.

Anschließend wird der Rückstand auf die in 2.2.19. beschriebene Säule aufgegeben und mit Pentan eluiert.

Nach Abziehen des Lösungsmittels bleibt **66** als klares Öl zurück.

Ausbeute: 10 g (0,033 mol) = 46% der Theorie



$^1\text{H-NMR}$: (80 MHz, CDCl_3)

δ (in ppm)	Signalform	Anzahl	Zuordnung
7,05-7,35	m	4 H	aromatische Protonen
4,06	m	1 H	H(2)
3,34	m	1 H	H(4)
2,05-2,90	m	4 H	H(3) + H(7) (exo und endo)

MS: 304 (1,3%), 302 (2,6), 300 (1,3), 224 (12), 222 (12), 143 (32), 141 (21), 132 (45), 127 (34), 116 (100), 115 (79), 104 (80), 91 (51), 77 (17), 71 (17), 57 (36), 43 (55), 41 (28), 39 (27).

IR: (NaCl-Platten)

2980, 2965, 1465, 1400, 1285, 1270, 1235, 1210, 1170, 1130, 1025, 1015, 990, 970, 940, 905, 860, 780, 755, 730, 700 cm^{-1} .

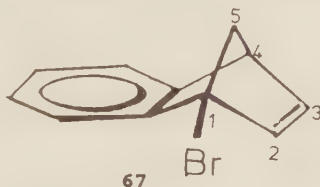
2.2.22. 1-Bromo-5,6-benzobicyclo[2.2.1]heptadien (67)

Die Darstellung von **67** erfolgt nicht nach der Literaturvorschrift⁹³⁾, sondern wegen der besseren Ausbeute analog zur Darstellung von **65**.

9 g (0,030 mol) des Dibromids **66** werden unter Stickstoff mit 1 g 18-Crown-6 in 200 ml trockenem Benzol gelöst und 10 g frisch sublimiertes Kalium-*t*-butylat zugegeben. Anschließend wird das Reaktionsgemisch 3 Stunden unter Rückfluß gekocht.

Nach dem Abkühlen werden 100 ml Wasser und 200 ml Pentan zugegeben, die organische Phase wird abgetrennt, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wird abgezogen. Der Rückstand wird auf die in 2.2.19. beschriebene Säule aufgegeben und mit Pentan eluiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels bleibt Produkt **67** als klares Öl zurück.

Ausbeute: 5,3 g (0,024 mol) = 80% der Theorie



$^1\text{H-NMR}$: (80 MHz, CDCl_3)

δ (in ppm)	Signalform	Anzahl	Zuordnung
6,95-7,45	m	4 H	aromatische Protonen
6,72	m	2 H	H(2) + H(3)
3,90	m	1 H	H(4)
2,76	ddd	2 H	H(7) (exo und endo)

MS: 222 (8%), 220 (8), 142 (34), 141 (100), 119 (41), 117 (43), 115 (50), 104 (20), 91 (16), 82 (12), 63 (14), 57 (17), 43 (19), 39 (16).

IR: (NaCl-Platten)

3060, 2980, 2945, 2880, 1725, 1450, 1400, 1370, 1300, 1245, 1220, 1170, 1155, 1090, 1010, 970, 915, 900, 840, 760, 725, 695 cm^{-1} .

2.2.23. 1-Deutero-5,6-benzobicyclo[2.2.1]2,5-heptadien (10)

Die Darstellung von **10** aus dem Bromid **67** erfolgte nicht, wie in der Literatur^{17a)} beschrieben über eine Grignard-Reaktion, sondern über die Reduktion von **67** mit Triphenylzinndeuterid⁹⁴⁾.

0,4 g (1,81 mmol) **67** und 1,27 g (3,62 mmol) Triphenylzinndeuterid¹²⁰⁾ werden in einen 5 ml Spitzkolben gegeben, der mit einem Glasstopfen verschlossen wird und 2 Stunden auf 150°C erhitzt.

Nach dem Abkühlen wird der Rückstand auf eine mit Kieselgel (Kieselgel S der Fa. Riedel de Haen, 0,063-0,2 mm, 2% Fluoreszenzindikator) gefüllte Quarzsäule (280 x 24 mm) gegeben und mit Pentan chromatographiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand zur Trennung des Produkts von nicht umgesetztem Bromid **67** mittels präparativer HPLC aufgetrennt.

Bedingungen: Säule 4
 Laufmittel: Methanol/Wasser 70:30 (V:V)
 Durchfluß: 8 ml/min
 Detektor: UV 254 nm

Es wurden zwei Fraktionen aufgefangen, wobei die zweite Fraktion das gewünschte Produkt enthielt.

Zur Isolierung des Produkts aus der Methanol-Wasser-Phase wurde diese mit Wasser auf das fünffache Volumen aufgefüllt und dreimal mit Pentan extrahiert. Die vereinigten Pentanphasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde abgezogen und dabei blieb Produkt **10** als klares Öl zurück.

Ausbeute: 210 mg (1,48 mmol) = 82% der Theorie



10

$^1\text{H-NMR}$: (80 MHz, CDCl_3)

δ (in ppm)	Signalform	Anzahl	Zuordnung
6,90-7,30	m	4 H	aromatische Protonen
6,85	d	2 H	H(2) + H(3)
3,95	ddd	1 H	H(4)
2,35	ddd	2 H	H(7) (exo und endo)

MS: 143 (M^+ , 90%), 142 (100), 129 (10), 116 (46), 115 (26), 63 (12), 39 (10).

Deuterium-Bestimmung:

Eine massenspektroskopische Deuterium-Bestimmung war wegen Austauschreaktionen während der Probenvorbereitung nicht möglich, daher wurde der Deuterierungsgrad aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bestimmt. Daraus ergibt sich:

$$D_0 = 10,9\% \quad D_1 = 89,1\%$$

IR (NaCl-Platten):

3075, 2980, 2960, 2870, 1455, 1280, 1230, 1220, 1205, 1175, 1140, 1020, 850, 760, 750, 730, 655 cm^{-1} .

UV:	λ_{max} (nm):	219	267	272	279
	ϵ_{max} ($1 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$):	4080	522	578	497

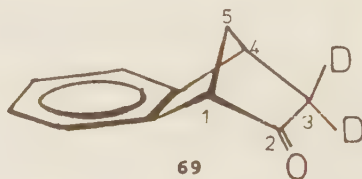
2.2.24. 3,3-Dideutero-5,6-benzobicyclo[2.2.1]5-hepten-2-on (69)

Der H-D-Austausch zur Darstellung von **69** wurde nach einer allgemeinen Arbeitsvorschrift zur α -Deuterierung von Ketonen⁹⁶⁾ durchgeführt.

In einen 250 ml Dreihalskolben mit Gaseinleitungsrohr, Rückflußkühler mit aufgesetztem Trockenrohr und Tropftrichter werden unter Stickstoff 0,5 g (0,02 mol) Natrium in 25 ml Methanol-D₄ gelöst.

Nach dem Abkühlen wird eine Lösung von 5,5 g 5,6-Benzobicyclo[2.2.1]5-hepten-2-on **68**⁹⁵⁾ in 50 ml Benzol zugetropft und die Lösung wird 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird eine Spatelspitze Ammoniumchlorid zugegeben, die Lösung wird filtriert und das Lösungsmittel abgezogen. Der Rückstand wird in 50 ml Benzol aufgenommen, zweimal mit je 20 ml Wasser gewaschen und die organische Phase wird abgetrennt. Über Magnesiumsulfat wird getrocknet, dann filtriert und das Lösungsmittel wird abgezogen. Das Produkt **69** bleibt als klares Öl zurück. Nach Bestimmung des Deuterierungsgrads wird die beschriebene Austauschprozedur noch zweimal wiederholt, wobei die Reaktionszeiten auf 24 Stunden (erste Wiederholung) beziehungsweise 72 Stunden erhöht wurden.

Ausbeute: 4,1 g (0,026 mol) = 74% der Theorie



¹H-NMR: (80 MHz, CDCl₃)

δ (in ppm)	Signalform	Anzahl	Zuordnung
6,90-7,20	m	4 H	aromatische Protonen
3,45	m	2 H	H(1) + H(4)
2,15-2,60	m	2 H	H(7) (exo und endo)

MS: 160 (M⁺, 10%), 159 (8), 131 (10), 130 (14), 129 (12), 121 (12), 119 (45), 117 (46), 116 (100), 115 (38), 82 (10), 47 (10).

Deuterium-Bestimmung: (MS, 70 eV)

nach erstem Austausch:

$D_0 = 19,8\%$ $D_1 = 38,5\%$ $D_2 = 41,7\%$

nach zweitem Austausch:

$D_0 = 5,6\%$ $D_1 = 8,6\%$ $D_2 = 85,8\%$

nach drittem Austausch:

$D_0 = 1,6\%$ $D_1 = 4,4\%$ $D_2 = 94,0\%$

IR (NaCl-Platten):

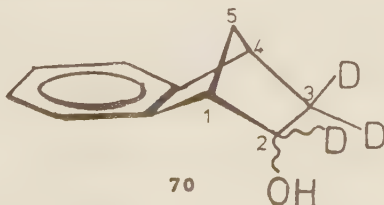
3040, 2950, 2885, 1735, 1460, 1410, 1270, 1220, 1150, 1120,
1085, 1060, 1010, 980, 900, 795, 755, 745, 710 cm^{-1} .

2.2.25. 2,3,3-Trideutero-5,6-benzobicyclo[2.2.1]5-hepten-2-ol
(70)

Die Darstellung des Alkohols **70** erfolgt, wie für Verbindung **42** beschrieben, durch Reduktion des Ketons **69** mit Lithiumaluminiumdeuterid in absolutem Ether. Es wurden 2 g (0,0125 mol) **69** und 160 mg (4 mmol) Lithiumaluminiumdeuterid eingesetzt.

Ausbeute: 1,9 g (0,012 mol) = 94% der Theorie

F.P.: 74°C (Lit.: 74,5°C⁹⁵⁾)



$^1\text{H-NMR}$: (80 MHz, CDCl_3)

δ (in ppm)	Signalform	Anzahl	Zuordnung
7,05-7,35	m	4 H	aromatische Protonen
3,40	s(br)	1 H	H(1)
3,30	s(br)	1 H	H(4)
1,58-1,98	m	2 H	H(7) (exo und endo)
0,72	s	1 H	-O-H

MS: 163 (M^+ , 12%), 145 (2), 131 (4), 117 (16), 116 (100),
115 (25).

Deuterium-Bestimmung: (MS, 70 eV)

D_0 = 1,7% D_1 = 0,2% D_2 = 6,6% D_3 = 91,5%

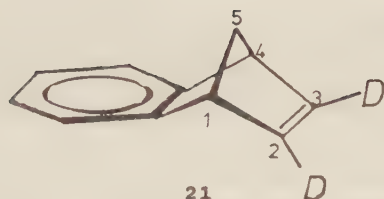
IR (KBr-Preßling):

3250, 2950, 2860, 1470, 1460, 1440, 1310, 1290, 1260, 1240,
1195, 1175, 1160, 1145, 1120, 1055, 1000, 960, 750, 710,
690 cm^{-1} .

2.2.26. 2,3-Dideutero-5,6-benzobicyclo[2.2.1]2,5-heptadien (21)

Das Dien **21** wird aus dem Alkohol **70** durch die in Kapitel 2.2.5. beschriebene Reaktionssequenz Tosylierung und anschließende Eliminierung mit Kalium-*t*-butylat und 18-Crown-6 in Benzol dargestellt. Es wurden 1,5 g (9,26 mmol) **70** eingesetzt. Nach der üblichen Aufarbeitung bleibt Dien **21** als klares Öl zurück.

Ausbeute: 430 mg (3,03 mmol) = 33% der Theorie



$^1\text{H-NMR}$: (80 MHz, CDCl_3)

δ (in ppm)	Signalform	Anzahl	Zuordnung
6,90-7,30	m	4 H	aromatische Protonen
3,95	t	2 H	H(1) + H(4)
2,35	dd	2 H	H(7) (exo und endo)

MS: 144 (M^+ , 92%), 143 (100), 130 (10), 116 (46), 115 (26), 63 (15), 39 (12).

Deuterium-Bestimmung: (MS, 13,5 eV)

$\text{D}_0 = 4,5\%$ $\text{D}_1 = 4,1\%$ $\text{D}_2 = 91,4\%$

IR (NaCl-Platten):

3080, 2980, 2960, 2870, 1455, 1280, 1230, 1220, 1205, 1175, 1140, 1020, 850, 760, 750, 730, 655.

2.2.27. 2',3',4',5',6'-Pentadeutero-2-benzoyl-benzoesäure (76)

Verbindung 76 wurde entsprechend einer allgemeinen Arbeitsvorschrift zur Friedel-Crafts Reaktion von Phthalsäureanhydrid mit Aromaten dargestellt¹⁰⁰⁾.

Zu einem Gemisch von 10 ml Benzol- d_6 (9,5 g, 0,11 mol) und 16,3 g (0,11 mol) fein gepulvertem Phthalsäureanhydrid in 60 ml trockenem Methylenchlorid wurden unter Rühren und unter Eiskühlung über einen Zeitraum von 15 Minuten portionsweise 33g (0,22 mol) fein gepulvertes Aluminiumchlorid zugegeben.

Nach der Zugabe wird das Reaktionsgemisch bis zum Ende der Gasentwicklung unter Rückfluß gekocht (etwa 30 Minuten) und anschließend auf ein Gemisch aus 66 ml konzentrierter Salzsäure und 100 g Eis geschüttet.

Das ausgefallene Reaktionsprodukt wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das Rohprodukt wird ohne weitere Reinigung im nächsten Reaktionsschritt eingesetzt.

Ausbeute: 8,5 g (0,038 mol) = 35% der Theorie

Fp.: 93°C (Lit.: 94°C (feucht), 127-129°C (trocken)¹²¹⁾)

2.2.28. 1,2,3,4-Tetradeutero-9,10-anthrachinon (77)

8,5 g (0,038 mol) 2-Benzoyl-benzoesäure-d₅ **76** werden unter Rühren in 50 ml konzentrierte Schwefelsäure eingetragen und das Reaktionsgemisch wird 30 Minuten auf 80°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Mischung auf 300 g Eis gegossen, der Rückstand wird über eine Porzellanfilternutsche abfiltriert, mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen und über Nacht im Exsikkator über Phosphorpentoxid getrocknet. Anschließend wird das Rohprodukt einmal aus trockenem Benzol umkristallisiert, dabei fällt **77** in Form gelblicher Kristalle an.

Ausbeute: 2,8 g (0,013 mol) = 35% der Theorie

Fp.: 280°C (Lit.: 286°C¹²¹⁾)

2.2.29. 1,2,3,4-Tetradeuteroanthracen (78)

Die Reduktion des Anthrachinons **77** zum Anthracen **78** erfolgte nach der Literaturvorschrift¹⁰¹⁾ mit Zink/Kupfer im Zweiphasensystem Natronlauge/Toluol.

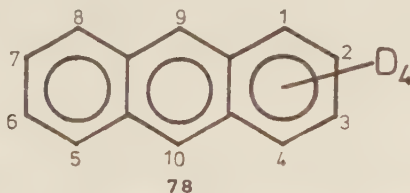
2,8 g (0,013 mol) des deuterierten Anthrachinons 77 und 11 g Zinkstaub, der zuvor mit einer Lösung von 100 mg Kupfersulfat in 100 ml Wasser aktiviert wird, werden in einer Mischung aus 150 ml 2-normaler Natriumhydroxid-Lösung und 100 ml Toluol so lange unter Rückfluß gekocht, bis die anfangs dunkelrote wässrige Phase verblaßt (etwa 2 Tage).

Die Toluolphase wird heiß abfiltriert und die wässrige Phase noch zweimal mit Toluol ausgekocht. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert.

Der gelbliche Rückstand wird einmal aus Toluol umkristallisiert, dabei fällt das Anthracen 78 in Form weißer Kristallplättchen aus.

Ausbeute: 1,1 g (6,0 mmol) = 47% der Theorie

Fp.: 214°C (Lit.: 216,2°C¹²¹)



¹H-NMR: (80 MHz, CDCl₃)

δ(in ppm)	Signalform	Anzahl	Zuordnung
8,20	s	2 H	H(9) + H(10)
7,86	dd	2 H	H(5) + H(8)
7,31	dd	2 H	H(6) + H(7)

MS: 183 (M+1, 16%), 182 (M⁺, 100), 181 (42), 180 (20),
179 (12), 155 (10), 154 (10), 91 (8).

Deuterium-Bestimmung: (MS, 20 eV)

D ₀ 0,1%	D ₁ 0,1%	D ₂ = 3,2%	D ₃ = 23%
	D ₄ = 73,8%	D ₅ 0,1%	

Daraus errechnet sich ein Deuterierungsgrad von 91,9%

2.2.30. 2,3-Dicarbomethoxy-9,10,11,12-tetradeutero-5,6,7,8-dibenzobicyclo[2.2.2]octatrien (20)

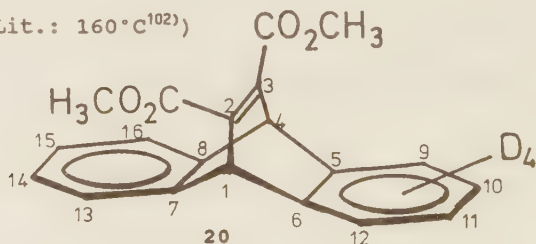
Die Cycloaddition erfolgte nach einer Vorschrift von Diels und Alder¹⁰²⁾ in einer Modifikation von Hemetsberger und Holstein^{61a)}.

1g (5,49 mmol) Anthracen-D₄ **78** und 1,57 g (10,98 mmol) Acetylenedicarbonsäuredimethylester¹²²⁾ werden 15 Minuten auf etwa 200°C erhitzt.

Nach dem Abkühlen wird das dunkle Reaktionsgemisch in Benzol aufgenommen, auf eine kurze (30 x 150 mm) mit Kieselgel (Kieselgel S der Fa. Riedel de Haen, 0,063-0,2 mm) gefüllte Säule aufgegeben und mit Benzol eluiert. Der nach dem Abziehen des Lösungsmittels zurückbleibende gelbliche Feststoff wird einmal aus wenig Methanol umkristallisiert, dabei fällt das Produkt **20** in Form weißer Kristalle an.

Ausbeute: 600 mg (1,85 mmol) = 34% der Theorie

Fp.: 158°C (Lit.: 160°C¹⁰²⁾)



¹H-NMR: (80 MHz, CDCl₃)

δ (in ppm)	Signalform	Anzahl	Zuordnung
7,26-7,40	dd	2 H	H(13) + H(16)
6,88-7,02	dd	2 H	H(14) + H(15)
5,45	s	2 H	H(1) + H(4)
3,88	s	6 H	Methylesterprotonen

MS: 325 (M+1, 8%), 324 (M⁺, 32), 323 (12), 292 (10), 265 (60),
 264 (100), 263 (31), 237 (34), 233 (24), 221 (25), 207
 (29), 206 (98), 205 (53), 204 (31), 182 (55), 111 (16), 59
 (16), 57 (14), 43 (23), 39 (41).

Deuterium-Bestimmung: (MS, 70 eV)

$D_0 = 0,5\%$ $D_1 = 0,6\%$ $D_2 = 3,5\%$ $D_3 = 22,6\%$
 $D_4 = 72,9\%$ $D_5 < 0,1\%$

Daraus ergibt sich ein Gesamtdeuterierungsgrad von 91,7%.

IR: (KBr-Preßling)

3000, 2960, 1770, 1710, 1635, 1460, 1435, 1390, 1350, 1305,
 1275, 1220, 1200, 1150, 1115, 1060, 1030, 995, 940, 885, 860,
 840, 820, 805, 790, 770, 750, 680, 670, 625 cm⁻¹.

2.2.31. 1-Methoxy-tricyclo[6.2.2.0.^{2,7}]4,9-dodecadien- 3,6-dion (79)

Die Darstellung von 79 erfolgte nach einer Vorschrift von Birch
 et al.¹⁰³⁾.

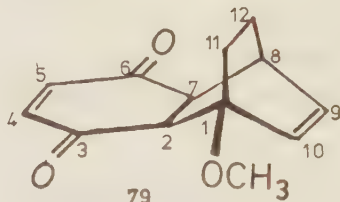
22g (0,23 mol) p-Benzochinon werden unter Stickstoff in 250 ml
 trockenem Benzol gelöst, dazu werden 22g (0,2 mol) 1-Methoxy-
 1,3-Cyclohexadien (technische Qualität, Fa. Janssen) gegeben und
 das Reaktionsgemisch wird 2 Stunden unter Rückfluß gekocht, da-
 bei färbt sich die anfangs rote Lösung schwarz.

Nach dem Abkühlen werden 100 ml 10%-ige Natriumhydroxidlösung
 zugegeben, das Gemisch wird 10 Minuten bei Raumtemperatur ge-
 rührt, die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige
 Phase wird dreimal mit je 100 ml Ether extrahiert. Die vereinigt-
 en organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet,
 filtriert, das Lösungsmittel wird abgezogen, der ölige Rückstand
 wird in wenig Ether aufgenommen und das Produkt wird mit Pentan

ausgefällt. Nach dem Abfiltrieren wird das Dien-Dion **79** an der Luft getrocknet.

Ausbeute: 10,2 g (0,047 mol) = 23% der Theorie

Fp.: 112°C (Lit.: 114-116°C¹⁰³⁾)



¹H-NMR: (80 MHz, CDCl₃)

δ (in ppm)	Signalform	Anzahl	Zuordnung
6,60	d	2 H	H(4) + H(5)
6,18	s	1 H	H(10)
6,12	d	1 H	H(9)
4,43	s	3 H	-OCH ₃
4,20	s	1 H	H(2)
3,96-4,15	m	2 H	H(7) + H(8)
1,38-2,00	m	4 H	H(11) + H(12) (exo und endo)

$$J_{8,9} = 2,0 \text{ Hz}, J_{2,4} = J_{5,7} = 1,8 \text{ Hz}$$

MS: 218 (M⁺, 0,9%), 203 (0,8), 190 (5,4), 175 (1,9), 157 (3,2)
110 (100), 108 (19), 95 (11), 82 (23), 78 (8), 56 (10).

IR: (KBr-Preßling)

2940, 2920, 1700, 1490, 1455, 1410, 1370, 1355, 1330, 1300,
1280, 1200, 1150, 1140, 1070, 1040, 1020, 975, 945, 905, 860,
815, 775 cm⁻¹.

2.2.32. 1-Methoxy-tricyclo[6.2.2.0.^{2,7}]4,9-dodecadien-3,6-diol (80)

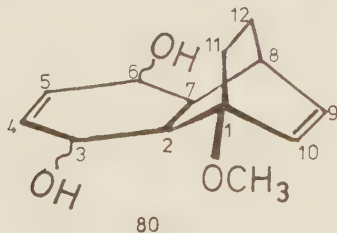
Die Darstellung des Diols **80** erfolgte analog zu Literaturvorschriften^{19,123}.

10 g (0,046 mol) des Dien-Dions **79** werden unter Stickstoff in 500 ml trockenem Toluol gelöst und 140 ml einer 1-M-Lösung von Diisobutylaluminiumhydrid in Hexan werden über 1 Stunde so dazugetropft, daß die Temperatur des Reaktionsgemischs 40°C nicht übersteigt. Dabei färbt sich die Lösung zunächst tiefblau und ein weißer Niederschlag fällt aus. Bei weiterer Zugabe von Diisobutylaluminiumhydrid löst sich der Niederschlag wieder und die Lösung wird farblos. Nach beendeter Zugabe wird noch 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt.

Anschließend werden vorsichtig, zunächst tropfenweise, 150 ml eiskalte 20%-ige Kaliumhydroxidlösung zugetropft. Es wird weitere 30 Minuten gerührt, die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase fünfmal mit je 100 ml Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wird abgezogen. Der Rückstand wird in wenig (10ml) Ether aufgenommen, mit Pentan ausgefällt, das Produkt wird abfiltriert und an der Luft getrocknet.

Ausbeute: 4,5 g (0.020 mol) = 45% der Theorie

Fp.: 164 °C



$^1\text{H-NMR}$: (80 MHz, DMSO-d_6)

δ (in ppm)	Signalform	Anzahl	Zuordnung
6,09-6,32	m	4 H	H(4), H(5), H(9) und H(10)
4,32	m	1 H	H(3)
3,95	m	1 H	H(6)
3,61	dd	1 H	H(8)
3,34	s	3 H	$-\text{OCH}_3$
2,52	m	1 H	H(2)
2,18	m	1 H	H(7)
1,20-1,85	m	6 H	H(11), H(12) (exo und endo), $-\text{O-H}$

MS: 222 (M^+ , 0,3%), 204 (0,6), 186 (0,5), 176 (0,7), 157 (1,4)
111 (8), 110 (100), 108 (10), 86 (40), 57 (16).

IR: (KBr-Preßling)

3420, 3040, 2940, 2900, 2875, 2830, 1620, 1460, 1380, 1320,
1290, 1210, 1190, 1175, 1115, 1085, 1070, 1040, 1000, 980, 945,
920, 860, 845, 770, 750, 720 cm^{-1} .

2.2.33. 1-Methoxy-2,3-benzobicyclo[2.2.2]2,5-octadien (81)

Die Darstellung von **81** erfolgte analog zur Literaturvorschrift¹⁹⁾ durch Tosylierung und anschließende Eliminierung.

Die Darstellung des Tosylats erfolgt nach der in 2.2.5. beschriebenen Methode mit 2g (8,92 mmol) des Diols **80**, 7,2 g (37,9 mmol) p-Toluolsulfonsäurechlorid und 9,5 ml Pyridin in 50 ml trockenem Chloroform.

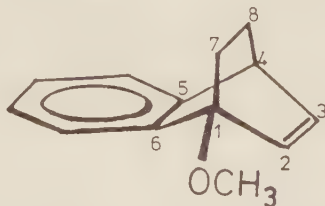
Das nach der üblichen Aufarbeitung erhaltene rohe Ditosylat wird in 100 ml trockenem Benzol gelöst und 10 g frisch sublimiertes Kalium-t-butylat werden in kleinen Portionen zugegeben, dabei erwärmt sich die Lösung.

Nach einer Stunde bei Raumtemperatur werden 200 ml Wasser und 200 ml Ether zugegeben, die organische Phase wird abgetrennt,

zweimal mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wird abgezogen.

Der Rückstand wird über eine mit Kieselgel (Kieselgel S der Fa. Riedel de Haen, 0,063-0,2 mm, 2% Fluoreszenzindikator) gefüllte Quarzsäule (280 x 24 mm) mit Hexan/Ether 80:20 (V:V) chromatographiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels bleibt **81** als klares Öl zurück.

Ausbeute: 1,5 g (8,06 mmol) = 90% der Theorie



$^1\text{H-NMR}$: (80 MHz, CDCl_3)

δ (in ppm)	Signalform	Anzahl	Zuordnung
7,10-7,65	m	4 H	aromatische Protonen
6,50-6,80	m	2 H	H(5) + H(6)
4,90	m	1 H	H(4)
4,75	s	3 H	$-\text{OCH}_3$
1,35-1,90	m	4 H	H(7) + H(8) (exo und endo)

2.3. Photolysen

2.3.1. Präparative Bestrahlung von endo-6,7-Benzotricyclo [3.2.2.0^{2,4}]6,8-nonadien (38)

150 mg (0,89 mmol) **38** werden in 150 ml Aceton gelöst, in ein 200 ml Quarzgefäß mit Rührer, Gaseinleitungsrohr und Wasserkühlung gegeben und zunächst 15 Minuten mit trockenem, sauerstofffreiem Stickstoff entgast.

Anschließend wird diese Lösung unter Stickstoff mit 16 Sunlight-Phosphor-Lampen (RPR 300, je 8 W) bestrahlt. Der Reaktionsverlauf wurde analytisch mittels HPLC kontrolliert.

Bedingungen: Säule 2
 Laufmittel: Methanol/Wasser 80:20 (V:V)
 Durchfluß: 1 ml/min
 Retentionszeiten: Edukt: 6,0 min
 Photo 1: 7,1 min
 Photo 2: 8,2 min

Während der ersten Minuten der Bestrahlung war ausschließlich die Bildung des ersten Photoprodukts 8,9-Benzotetracyclo-[5.2.0.^{1,3}0.^{4,6}0^{2,7}]-8-nonen **86** zu beobachten. Nach einer Bestrahlungszeit von 30 Minuten konnte erstmals das Auftreten von 8,9-Benzotricyclo-[5.2.1.0.^{1,3}]4,8-nonadien **87** als Sekundärphotoprodukt nachgewiesen werden. Nach 120 Minuten wurde die Photoreaktion abgebrochen. Zu diesem Zeitpunkt betrug das Verhältnis Ausgangsmaterial **38**: Photoprodukt **87**: Photoprodukt **86** etwa 20:65:15. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand mittels präparativer HPLC getrennt.

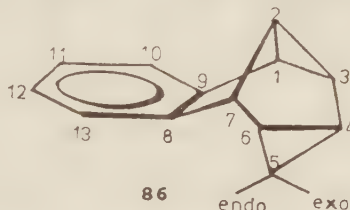
Bedingungen: Säule 4
 Laufmittel: Methanol/Wasser 75:25 (v:v)
 Durchfluß: 10 ml/min

Es wurden 3 Fraktionen aufgefangen, wobei die zweite Fraktion das gewünschte Produkt **86** enthielt.

Zur weiteren Aufarbeitung wurden die Methanol/Wasser-Phasen mit Wasser auf das fünffache Volumen aufgefüllt und dreimal mit je

100 ml Pentan extrahiert. Die vereinigten Pentan-Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wurde im Vakuum abdestilliert. Das Photoprodukt **86** bleibt als klares Öl zurück.

Ausbeute: 45 mg (0,27 mmol) = 30% der Theorie.



$^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, CDCl_3)

δ (in ppm)	Signalform	Anzahl	Zuordnung
7,19	m	1 H	H(10)
7,03	m	2 H	H(11) + H(12)
6,80	m	1 H	H(13)
3,78	dd	1 H	H(7)
3,64	ddd	1 H	H(2)
2,15	m	1 H	H(6)
2,10	dd	1 H	H(1)
1,92	m	1 H	H(4)
1,85	ddd	1 H	H(3)
0,33	m	2 H	H(5) (exo und endo)

Die Zuordnung der Signale wurde einerseits aus der Analyse des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums der deuterierten Verbindung, andererseits aus einem homokalar korrelierten 2-D-NMR-Spektrum (COSY) der deuterierten Verbindung entnommen. Aus diesem Spektrum ergeben sich folgende Kopplungen:

H(1) koppelt mit H(3)
H(2) koppelt mit H(7), H(3) und H(4)
H(3) koppelt mit H(1), H(2), H(4) und H(6)
H(4) koppelt mit H(2), H(3), H(6), und H(5) (exo oder endo)
H(5) (exo und endo) koppeln mit H(4) und H(6)
H(6) koppelt mit H(7), H(5) (exo oder endo), H(3) und H(4)
H(7) koppelt mit H(2) und H(6)

Aus dem Spektrum ergeben sich folgende Kopplungskonstanten:

$$J_{1,3} = 7,5 \text{ Hz}; J_{1,2} = 7,5 \text{ Hz}; J_{2,3} = 6,5 \text{ Hz}; J_{2,7} = 6,0 \text{ Hz}$$

$$J_{3,4} = 6,5 \text{ Hz}; J_{6,7} = 6,0 \text{ Hz}$$

^{13}C -NMR: (100,61 MHz, CDCl_3)

149,92 ppm, s (quartäre aromatische Kohlenstoffe); 125,80 ppm, 125,73 ppm, 123,18 ppm, 121,97 ppm, d, tertiäre aromatische Kohlenstoffe); 57,39 ppm, 49,11 ppm, 38,04 ppm, 34,92 ppm, 34,44 ppm, 27,87 ppm, d, (C 1, C 2, C 3, C 4, C 6, C 7); 18,16 ppm, t, (C 5)

MS: 169 ($\text{M}+1$, 22%), 168 (M^+ , 74), 167 (100), 166 (20), 165 (40), 154 (17), 153 (67), 152 (53), 141 (18), 139 (12), 128 (15), 115 (32), 89 (10), 63 (17), 51 (14), 39 (19).

UV: $\lambda_{\text{max}}(\text{nm})$: 266 273 280
 $\epsilon_{\text{max}}(\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})$: 800 1130 1125

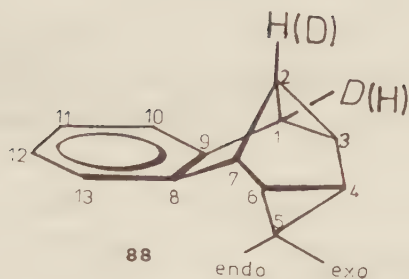
IR: (NaCl-Platten)

3040, 3020, 2960, 1500, 1480, 1475, 1460, 1450, 1440, 1385, 1330, 1060, 1040, 1020, 930, 870, 860, 790, 740, 700, 630 cm^{-1} .

2.3.2. Präparative Bestrahlung von 8-Deutero-endo-6,7-benzobicyclo[3.2.2.0.^{2,4}]6,8-nonadien (17)

Die Bestrahlung und anschließende präparative Trennung wurde wie bei Verbindung 38 beschrieben mit 150 mg (0,89 mmol) 17 in 150 ml Aceton durchgeführt. Auch hier wurde das Sekundärprodukt 89 nicht weiter untersucht.

Ausbeute: 55 mg (0,33 mmol) = 36% der Theorie



$^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, CDCl_3)

δ (in ppm)	Signalform	Anzahl	Zuordnung
7,19	m	1 H	H(10)
7,03	m	2 H	H(11) + H(12)
6,80	m	1 H	H(13)
3,78	dd	1 H	H(7)
3,64	ddd	0,583 H	H(2)
2,15	m	1 H	H(6)
2,10	d	0,417 H	H(1)
1,92	m	1 H	H(4)
1,85	ddd	1 H	H(3)
0,33	m	2 H	H(5) (exo und endo)

$^2\text{H-NMR}$: (61,42 MHz, CCl_4)

3,64 ppm, s, 0,414 D, D(2)

2,10 ppm, s, 0,586 D, D(1)

$^{13}\text{C-NMR}$: (100,61 MHz, CDCl_3)

149,92 ppm, s (quartäre aromatische Kohlenstoffe); 125,80 ppm, 125,78 ppm, 123,18 ppm, 121,97 ppm, d (tertiäre aromatische Kohlenstoffe); 57,39 ppm, d (C 7); 49,11 ppm, d (C 1-H); 49,01 ppm, t (C 1-D); 38,04 ppm, 34,92 ppm, 27,87 ppm, d (C 3, C 4 und C 7); 34,44 ppm, d (C 2-H); 34,42 ppm, t (C 2-D); 18,16 ppm, t (C 5).

MS: 170 (M+1, 10%), 169 (M⁺, 58), 168 (100), 167 (50), 166 (40), 165 (24), 154 (18), 153 (64), 152 (52), 141 (18), 139 (12), 128 (14), 115 (32), 89 (10), 63 (17), 51 (12), 39 (19).

Deuterium-Bestimmung:

Eine massenspektroskopische Deuterium-Bestimmung war wegen Austauschreaktionen während der Probenvorbereitung nicht möglich, daher wurde der Deuterierungsgrad aus dem ¹H-NMR-Spektrum bestimmt. Daraus ergibt sich:

$$D_0: 0,6\% \quad D_1: 99,4\%$$

UV:	$\lambda_{\max}(\text{nm})$:	266	273	280
	$\epsilon_{\max}(1 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$:	810	1130	1125

IR: (NaCl-Platten)

3040, 3020, 2960, 1500, 1480, 1475, 1460, 1450, 1440, 1385, 1330, 1060, 1040, 1020, 930, 870, 860, 790, 760, 740, 700, 630 cm^{-1} .

2.3.3. Präparative Bestrahlung von 8-Deutero-6,7-benzobicyclo[3.2.2]6,8-nonadien (**16**)

120 mg (0,70 mmol) **16** in 150 ml destilliertem Aceton wurden in der in 2.3.1. beschriebenen Photolyseapparatur unter Stickstoff mit 16 Sunlight-Phosphor-Lampen (RPR 300, je 8 W) bestrahlt. In regelmäßigen Abständen wurden Proben genommen und der Reaktionsverlauf mittels HPLC untersucht.

Bedingungen: Säule 2

Laufmittel: Methanol/Wasser 80:20 (V:V)

Durchfluß: 1 ml/min

Detektor: UV/254 nm

Nach 15 Minuten war neben dem Ausgangsmaterial ($t_r = 7,3$ min) die Bildung eines Photoprodukts **90** ($t_r = 8,1$ min) zu beobachten und kurze Zeit später wurde auch ein zweites Photoprodukt **91** ($t_r = 8,9$ min) beobachtet. Nach 8 Stunden Bestrahlungszeit wurde die Photoreaktion abgebrochen, da sich das Verhältnis von **16:90:91** von etwa 30:50:20 nicht mehr wesentlich änderte. Das Produktgemisch wurde mittels präparativer HPLC aufgetrennt.

Bedingungen: Säule 4

Laufmittel: Methanol/Wasser 75:25 (V:V)

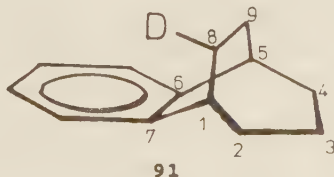
Durchfluß: 9,5 ml/min

Detektor: UV/254 nm

Es wurden 3 Fraktionen erhalten, wobei die erste Fraktion das Ausgangsmaterial, die zweite Fraktion das Di- π -Methan-Produkt **90** und die dritte Fraktion das auch für die Photolyse der undeuterten Verbindung **44** gefundene hydrierte Produkt **91** enthielt. Zur weiteren Aufarbeitung wurden die Methanol-Wasser-Phasen mit Wasser auf das fünffache Volumen verdünnt und anschließend dreimal mit je 100 ml Pentan extrahiert. Die Pentanphasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer abdestilliert. Das hydrierte Produkt **91** blieb in Form weißer Kristalle zurück.

Ausbeute: 16 mg (0,09 mmol) = 13% der Theorie

Fp.: 32°C



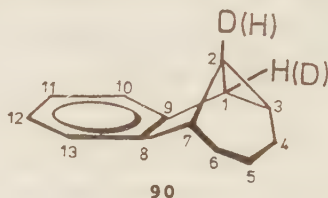
$^1\text{H-NMR}$: (80 MHz, CDCl_3)

δ (in ppm)	Signalform	Anzahl	Zuordnung
7,00-7,20	m	4 H	aromatische Protonen
3,00	m	2 H	H(1) + H(5)
1,20-2,00	m	9 H	aliphatische Protonen

MS: 173 (M^+ , 38%), 172 (9), 148 (35), 147 (8), 145 (42), 131 (18), 130 (100), 129 (28), 128 (10), 115 (20).

Das Di- π -Methan-Produkt **90** fällt als klares Öl an.

Ausbeute: 55 mg (0,32 mmol) = 46% der Theorie



$^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, CDCl_3)

δ (in ppm)	Signalform	Anzahl	Zuordnung
7,21	dd	1 H	H(10)
7,07	dd	2 H	H(11) + H(12)
6,96	m	1 H	H(13)
3,56	m	1 H	H(7)
2,28	d	0,475 H	H(1)
1,95	t	0,525 H	H(2)
1,87	ddd	1 H	H(6)exo
1,71	ddd	1 H	
1,64	m	1 H	H(3), H(6) endo, H(4),
1,25	m	2 H	H(5) (exo und endo)
1,00	m	2 H	

Das Signal bei 2,28 ppm verändert sich gegenüber der undeuterten Verbindung von dd zu d und das Signal bei 1,95 ppm verändert sich von ddd zu dd. Außerdem wurde ein Entkopplungsexperiment durchgeführt:

Einstrahlen bei 3,56 ppm (H(7)) läßt das Signal von H(1) (2,28 ppm) unbeeinflusst, vereinfacht jedoch das Signal von H(2) (1,95 ppm) zum Dublett, außerdem vereinfacht sich das Signal bei 1,64 ppm (H(6)endo)

Aus diesen Ergebnissen lassen sich folgende Kopplungskonstanten ermitteln:

$$J_{1,3} = 6,8 \text{ Hz}; J_{1,2} = 5,2 \text{ Hz}; J_{2,3} = 7,4 \text{ Hz}; J_{2,7} = 7,4 \text{ Hz};$$

$$J_{7,6\text{endo}} = 2,0 \text{ Hz}; J_{7,6\text{exo}} = 0 \text{ Hz}$$

$^2\text{H-NMR}$: (61,42 MHz, CDCl_3)

2,28 ppm, s, 0,53 D, D(1)

1,95 ppm, s, 0,47 D, D(2)

$^{13}\text{C-NMR}$: 150,31 ppm, s (C 8); 144,51 ppm, s (C 9); 125,78 ppm, 125,53 ppm, 124,04 ppm, 123,61 ppm, d (tertiäre aromatische C); 38,25 ppm, d (C 1-H); 38,15 ppm, d (C 1-D); 27,77 ppm, d (C 7); 22,07 ppm, d (C 3); 19,25 ppm, d (C 2); 25,65 ppm, 17,85 ppm, 17,01 ppm, t (C 4, C 5, C 6)

MS: 172 ($M+1$, 8%), 171 (M^+ , 63), 170 (14), 156 (10), 143 (77), 142 (100), 141 (32), 130 (22), 129 (32), 128 (12), 116 (24), 115 (16), 39 (10).

IR: (NaCl-Platten)

3025, 2930, 2870, 1480, 1465, 1340, 1270, 1205, 1160, 1025, 1000, 920, 850, 825, 790, 760, 750, 730, 710 cm^{-1} .

UV:	$\lambda_{\text{max}}(\text{nm})$: 218	235	269	276	283
	$\epsilon_{\text{max}}(\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$: 6694	3064	548	743	953

2.3.4. Analytische Bestrahlung von 1(2)-Deutero-8,9-benzotri-
cyclo[5.2.1.0.^{1,3}0.^{2,7}]8-nonen (90)

5 mg (0,03 mmol) des Photoprodukts **90** wurden in einem Quarzgefäß in 3 ml Aceton gelöst und unter Stickstoff mit 16 Sunlight-Phosphor-Lampen (RPR 300, je 8 W) bestrahlt. Es wurden regelmäßig Proben entnommen und über die HPLC unter den in 2.3.3. angegebenen Bedingungen untersucht.

Dabei konnte auch nach dreistündiger Bestrahlungszeit kein Photoprodukt nachgewiesen werden.

2.3.5. Präparative Bestrahlung von 2,3-Dicarbomethoxy-9,10-
11,12-tetradeutero-5,6,7,8-dibenzobicyclo[2.2.2]2,5,7-
octatrien (20)

Eine Lösung von 200 mg (0,625 mmol) **20** in 400 ml Aceton wurden in der in 2.3.1. beschriebenen Apparatur mit 16 Sunlight-Phosphor-Lampen (RPR 300, je 8 W) bestrahlt. Der Verlauf der Reaktion wurde durch Untersuchung von Proben mittels HPLC verfolgt.

Bedingungen: Säule 1

Laufmittel: Hexan/Ether 95:5 (V:V)

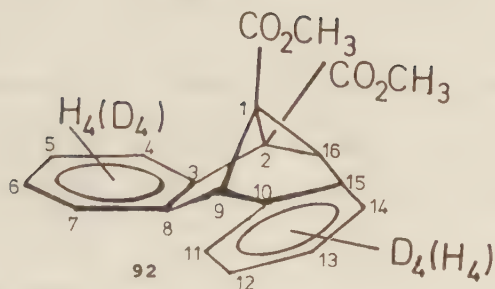
Durchfluß: 1 ml/min

Detektor: UV/254 nm

Nach 10 Minuten war das Ausgangsmaterial ($t_r = 4,9$ min) umgesetzt und das für die undeuterte Verbindung in der Literatur^{15b)} beschriebene Photoprodukt **92** war das einzige gebildete Produkt. Das Lösungsmittel wurde abgezogen und der zurückbleibende gelbe kristalline Rückstand wurde einmal aus Methanol umkristallisiert, dabei fiel **92** in Form weißer Kristalle an.

Ausbeute: 185 mg (0,58 mmol) = 93% der Theorie

Fp.: 97°C (Lit.: 98°C^{15b, 124)})



$^1\text{H-NMR}$: (400 MHz)

Zur Bestimmung des Isotopeneffekts mußte das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in verschiedenen Lösungsmitteln aufgenommen werden, die die chemische Verschiebung beeinflussen. Daher sind drei $^1\text{H-NMR}$ -Spektren, in CDCl_3 , Aceton- d_6 und CD_2Cl_2 aufgeführt.

in CDCl_3 :

δ (in ppm)	Signalform	Anzahl	Zuordnung
7,33	dd	0,459 H	H(4)
7,28	dd	0,541 H	H(14)
7,18	m	1 H	H(7) + H(11)
7,04-7,11	m	2 H	H(5), H(6), H(12), H(13)
5,09	s	1 H	H(9)
4,51	s	1 H	H(16)
3,88	s	3 H	Methylester-Protonen
3,75	s	3 H	

Da bei der Auswertung das CHCl_3 -Signal aus dem Lösungsmittel bei $\delta=7,23$ ppm überlappte, wurde ein Spektrum in Aceton- d_6 aufgenommen:

δ (in ppm)	Signalform	Anzahl	Zuordnung
7,38	dd	0,5 H	H(4)
7,34	m	1,5 H	H(7), H(11), H(14)
7,08-7,14	m	2 H	H(5), H(6), H(12), H(13)
5,09	s	1 H	H(9)
4,43	s	1 H	H(16)
3,82	s	3 H	Methylesterprotonen
3,70	s	3 H	

Auch dieses Spektrum war nicht auszuwerten, da die Signale im Aromatenbereich zu dicht beieinanderliegen. Daher wurde ein weiteres Spektrum in CD_2Cl_2 aufgenommen:

δ (in ppm)	Signalform	Anzahl	Zuordnung
7,34	dd	0,496 H	H(4)
7,27	dd	0,504 H	H(14)
7,18-7,22	m	1 H	H(7) + H(11)
7,10-7,15	m	2 H	H(5), H(6), H(12), H(13)
5,09	s	1 H	H(9)
4,49	s	1 H	H(16)
3,86	s	3 H	Methylesterprotonen
3,74	s	3 H	

Im ^2H -NMR-Spektrum können die aromatischen Protonen nicht einzeln integriert werden, so daß keine Auswertung möglich ist.

^{13}C -NMR: (100,61 MHz, CDCl_3)

169,42 ppm, 168,57 ppm, s (Carbonyl-C); 150,01 ppm, s (C 10-H); 149,91 ppm, s (C 10-D); 149,81 ppm, s (C 8); 134,66 ppm, s (C 15-H); 134,56 ppm, s (C 15-D); 133,45 ppm, s (C 3-H); 133,36 ppm, s (C 3-D); 127,90 ppm, d (C 6); 127,63 ppm, d (C 12); 126,91 ppm, d (C 5 und C 13); 125,84 ppm, d (C 4); 125,38 ppm, d (C 14); 121,44 ppm, d (C 11); 121,26 ppm, d (C 7); 67,46 ppm, s (C 1); 57,52 ppm, s (C 2); 55,62 ppm, d (C 9); 52,81 ppm, 52,33 ppm, q (Methylester-Kohlenstoffe); 49,43 ppm, d (C 16).

MS: 324 (M^+ , 49%), 323 (19), 265 (63), 264 (100), 263 (34), 237 (29), 221 (17), 207 (23), 206 (64), 205 (44), 204 (24), 203 (20), 193 (12), 86 (14), 84 (26), 43 (12).

Deuterium-Bestimmung: (MS, 70 eV)

$\text{D}_0 = 0,4\%$ $\text{D}_1 = 0,7\%$ $\text{D}_2 = 3,6\%$ $\text{D}_3 = 22,5\%$
 $\text{D}_4 = 72,9\%$ $\text{D}_5 \leq 0,1\%$

Daraus errechnet sich ein Gesamtdeuterierungsgrad von 91,6%.

IR: (KBr-Preßling)

2960, 1725, 1440, 1385, 1330, 1290, 1260, 1200, 1170, 1150,
1080, 1040, 1020, 950, 910, 800, 760, 730, 700, 660 cm^{-1} .

2.3.6. Präparative Bestrahlung von 1-Deutero-5,6-benzobicyclo[2.2.1]2,5-heptadien (10)

120 mg (0,85 mmol) **10** und 40 mg (0,33 mmol) Acetophenon in 100 ml Benzol wurden in der in 2.3.1. beschriebenen Photolyseapparatur mit 16 Black-Phosphor-Lampen (RPR 350, je 8 W) bestrahlt. Während der Reaktion wurden Proben genommen und über die HPLC untersucht.

Bedingungen: Säule 2

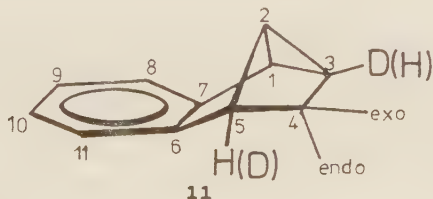
Laufmittel: Methanol/Wasser 70:30 (V:V)

Durchfluß: 1,1 ml/min

Detektor: UV/254 nm

Nach 65 Minuten war kein Ausgangsmaterial mehr vorhanden und ein Photoprodukt wurde beobachtet. Das Lösungsmittel wurde abgezogen, der Rückstand wurde auf eine kurze (15 x 50 mm), mit Kieselgel (Kieselgel S der Fa. Riedel de Haen, 0,063-0,2 mm) gefüllte Säule gegeben und mit Pentan eluiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels blieb Produkt **11** als klares Öl zurück.

Ausbeute: 75 mg (0,53 mmol) = 63% der Theorie



¹H-NMR: (400 MHz, CDCl₃)

δ (in ppm)	Signalform	Anzahl	Zuordnung
7,43	dd	1 H	H(8)
7,12	ddd	1 H	H(11)
7,00-7,09	m	2 H	H(9) + H(10)
3,36	dd	0,456 H	H(5)
3,26	m	1 H	H(2)
2,87	m	1 H	H(4)exo
2,53	dd	1 H	H 1
1,98	m	0,544 H	H(3)
0,78	dd	1 H	H(4)endo

²H-NMR: (61,42 MHz, CCl₄)3,36 ppm, s, 0,565 D, D₅1,98 ppm, s, 0,435 D, D₃

MS: 143 (M⁺, 48%), 142 (100), 141 (74), 116 (20), 115 (37), 63 (10), 39 (10).

Deuterium-Bestimmung:

Eine massenspektroskopische Deuteriumbestimmung war wegen Austauschreaktionen während der Probenvorbereitung nicht möglich, es konnte jedoch aus der Summation der Signale von H(5) und H(3) und Vergleich mit dem Signal bei 2,87 ppm folgender Deuterierungsgrad berechnet werden:

$$D_0 = 5,9\% \quad D_1 = 94,1\%$$

Auf dieser Basis wurden auch die Integrale der Protonen H(3) und H(5) korrigiert, die wichtig für die Berechnung des kinetischen Isotopeneffekts sind.

IR: (NaCl-Platten)

3040, 2980, 2960, 2920, 2860, 1610, 1470, 1220, 1200, 1185, 1170, 1150, 1100, 1090, 1035, 1020, 970, 955, 935, 880, 850, 790, 755, 740, 720, 705, 685, 670.

2.3.7. Analytische Bestrahlungen der 7,8-Benzobicyclo[4.2.2]
7,9-decadiene (18) und (19)

Die Bestrahlungen für **18** und **19** wurden unter identischen Bedingungen durchgeführt.

a) Direkte Bestrahlungen

10 mg (0,05 mmol) **18** wurden in 5 ml trockenem Ether gelöst und unter Stickstoff mit 16 Quecksilberniederdrucklampen (RPR 254, je 8 W) bestrahlt. Es wurden in regelmäßigen Abständen Proben genommen und über die HPLC untersucht.

Bedingungen: Säule 2

Laufmittel: Methanol/Wasser 80:20 (V:V)

Durchfluß: 1 ml/min

Detektor: UV/254 nm

Dabei konnte auch nach einer Bestrahlungszeit von 4 Stunden kein Photoprodukt beobachtet werden. Die gleiche Bestrahlung wurde in Tetrahydrofuran, Pentan und Heptan durchgeführt, es konnte jedoch weder für **18** noch für **19** die Bildung eines Photoprodukts beobachtet werden.

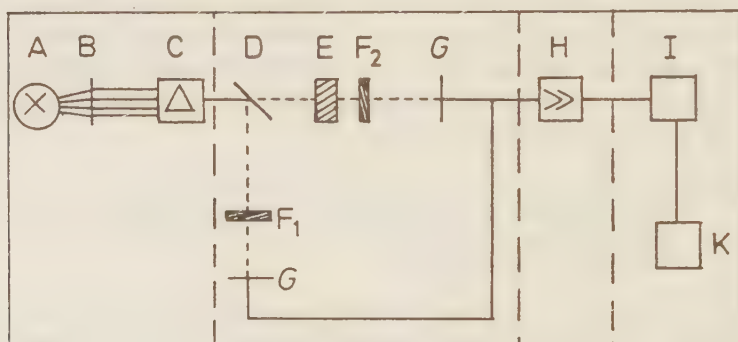
b) Sensibilisierte Bestrahlung

10 mg (0,05 mmol) **18** oder **19** wurden in 5 ml Aceton gelöst und mit 16 Sunlight-Phosphor-Lampen (RPR 300, je 8 W) bestrahlt, wobei die Reaktion durch Untersuchung von Proben über die HPLC unter den in Abschnitt a) angegebenen Bedingungen beobachtet wurde. Auch bei diesen Bestrahlungen konnte kein Photoprodukt beobachtet werden.

2.4. Bestimmung der Quantenausbeuten

2.4.1. Relative Quantenausbeuten der Benzotricyclo[3.2.2.0.^{2,4}] 6,8-nonadiene (17) und (38)

Die Bestimmung der relativen Quantenausbeuten von 17 und 38 wurde in einem elektronisch integrierenden Aktinometer nach Amrein¹²⁵⁾ durchgeführt:



Die Wellenlänge des von einem HBO 200-Quecksilberhochdruckbrenner (A) erzeugten Lichtstrahls kann nach Durchgang durch die Blende (B) mit einem Bausch und Lomb Hochintensitätsgittermonochromator (C) eingestellt werden. Anschließend wird der Lichtstrahl über einen Beamsplitter (D) in zwei Teile aufgespalten, wobei der eine Teil durch die mit Rhodamin-B-Lösung gefüllte Küvette (F₁) (d= 0,5 cm) und der andere Teil erst durch die Probenzelle (E) (d= 1cm) und anschließend durch die ebenfalls mit Rhodamin B gefüllte Küvette (F₂) (d= 0,5 cm) geleitet wird.

Die mit den Halbleiterphotoelementen (G) gemessenen Potentialdifferenzen werden mit einem Differenzenverstärker (H) linear verstärkt und als Quantenzähler dient ein Analog-Digital-Wandler (I), mit dem die Zählrate gemessen wird. Die Kalibrierung der Meßanordnung erfolgt mit dem Multimeter (K).

Eine Kalibrierung des Aktinometers mit Ferrioxalat war nicht nötig, da der absolute Wert für die Quantenausbeute für **38** bekannt ist⁷⁰⁾ und nur Relativwerte gemessen werden sollten.

Zur Messung wurden je 3 ml einer Lösung von 19,7 mg (0,12 mmol) **38** in 20 ml Aceton und 3 ml einer Lösung von 19,7 mg (0,12 mmol) **17** in 20 ml Aceton unter Stickstoff bei gleicher Zählrate bei 302 nm bestrahlt, vorher wurde jede Probe 15 Minuten mit Stickstoff gespült. Um Fehler durch thermische Effekte in der Meßanordnung auszugleichen wird die Reihenfolge der Bestrahlung von **17** und **38** bei jeder Bestrahlung umgekehrt, die Daten in Tab.1 sind in der Reihenfolge der Bestrahlung angegeben.

Nach der Bestrahlung wurden die Proben in einen 5 ml Meßkolben überführt, als Standard wurden 200 µl einer Lösung von 2,43 mg 7-Methyl-1,2;5,6-dibenzo-1,3,5-cycloheptatrien¹²⁶⁾ in 10 ml Methanol zugegeben und die Probe mit Methanol auf 5 ml aufgefüllt. Die so vorbereiteten Proben wurden über die HPLC unter den in 2.3.1. angegebenen Bedingungen untersucht. In der Tabelle werden die Peakhöhen des Photoprodukts relativ zur Peakhöhe des Standards angegeben (V_S). V_U ist das Verhältnis der Peakhöhe des Photoprodukts zur Summe der Peakhöhen von Photoprodukt und Ausgangsmaterial. Jede Probe wurde dreimal untersucht, in Tabelle 1 ist jeweils der Mittelwert der drei Analysen angegeben.

Der Isotopeneffekt Φ_H/Φ_D wurde für beide Auswertungsverfahren berechnet und ist in Tabelle 1 mit $(\Phi_H/\Phi_D)_S$ beziehungsweise $(\Phi_H/\Phi_D)_U$ angegeben. Beide Auswertungsverfahren liefern im Rahmen der Fehlergrenzen die gleichen Ergebnisse, der angegebene Isotopeneffekt stellt einen Mittelwert der aus beiden Verfahren erhaltenen Ergebnisse dar. Bei der Berechnung dieser Werte wurde auch eine Korrektur auf der Basis der innerhalb jeden Paares etwas unterschiedlichen Zählraten eingerechnet.

Tabelle 1:

Lauf	Probe	t	Zählrate	V_S	V_U	$(\Phi_H/\Phi_D)_S$	$(\Phi_H/\Phi_D)_U$
<u>1</u>	38	10'	63648	0,116	8,41		
	17	10'	63651	0,120	8,64	0,967	0,973
<u>2</u>	17	20'	115904	0,174	15,77		
	38	20'	115902	0,183	16,45	1,056	1,043
<u>3</u>	38	15'	86672	0,161	11,79		
	17	15'	86672	0,170	12,24	0,948	0,963
<u>4</u>	17	20'	96616	0,219	16,07		
	38	20'	96512	0,227	16,45	1,036	1,024
<u>5</u>	38	18'	79791	0,220	15,20		
	17	18'	79798	0,233	15,95	0,944	0,953
<u>6</u>	17	20'	103775	0,307	22,55		
	38	20'	103770	0,315	22,80	1,026	1,011

Aus diesen Werten errechnet sich, nach Einbeziehung der möglichen Meßfehler als Mittelwert für den Isotopeneffekt:

$$\Phi_H/\Phi_D = 0,996 \pm 0,1$$

Dieser Wert läßt innerhalb der Fehlergrenzen keinen Isotopeneffekt erkennen, damit ergibt sich, mit einer Quantenausbeute von $\Phi = 0,10$ für 38^{70} für die Quantenausbeute von 17:

$$\Phi_{17} = 0,10 \pm 0,01$$

2.4.2. Relative Quantenausbeuten der 6,7-Benzobicyclo-[3.2.2]6,8-nonadiene (16) und (44)

Wegen der Störungen, die die Zählraten für zeitlich aufeinanderfolgende Bestrahlungen besonders bei längeren Bestrahlungs-

zeiten kleiner werden lassen, wie es auch bei der Bestrahlung von 17 und 38 beobachtet wurde, wurden die relativen Quantenausbeuten für 16 und 44 sowie die Quantenausbeuten aller folgenden Verbindungen in einer "Merry-go-round"-Apparatur gemessen.

Dazu wurden 3 Quarzröhrchen mit je 3 ml einer Lösung von 20,0 mg (0,12 mmol) 44 in 20 ml Aceton und 3 Quarzröhrchen mit je 3 ml einer Lösung von 20,1 mg (0,12 mmol) 16 in 20 ml Aceton zunächst 15 Minuten mit Stickstoff gespült, anschließend verschlossen und in einer "Merry-go-round"-Apparatur mit 16 Sunlight-Phosphor-Lampen (RPR 300, je 8 W) bestrahlt. Es wurden 2 Läufe mit Bestrahlungszeiten von 15 und 30 Minuten durchgeführt, wobei die Bestrahlungsgefäße für die deuterierte und die undeuterierte Verbindung jeweils ausgetauscht wurden, um Fehler durch Inhomogenitäten im Quarz zu minimieren.

Nach der Bestrahlung wurden die Proben in einen 5 ml Meßkolben überführt, als Standard wurden 100 μ l einer Lösung von 25 mg Benzonorbornadien in 10 ml Methanol zugegeben und mit Methanol wurde auf 5 ml aufgefüllt. Die so vorbereiteten Proben wurden über die HPLC unter den in 2.3.3. angegebenen Bedingungen untersucht.

In der Tabelle werden die Peakhöhen des Photoprodukts relativ zur Peakhöhe des Standards angegeben (V_S). V_U ist das Verhältnis der Peakhöhe des Photoprodukts zur Summe der Peakhöhen von Photoprodukt und Ausgangsmaterial. Der Isotopeneffekt Φ_H/Φ_D wurde für beide Auswertungsverfahren berechnet und ist in Tabelle 2 mit $(\Phi_H/\Phi_D)_S$ beziehungsweise $(\Phi_H/\Phi_D)_U$ angegeben. Beide Auswertungsverfahren liefern im Rahmen der Fehlergrenzen die gleichen Ergebnisse, der angegebene Isotopeneffekt stellt einen Mittelwert der aus beiden Verfahren erhaltenen Ergebnisse dar. Alle Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2:

15 Minuten:

Probe	V_S	$\bar{V}_S$	V_U	$\bar{V}_U$	Probe	V_S	$\bar{V}_S$	V_U	$\bar{V}_U$
44	0,188		11,4		16	0,210		14,0	
	0,200		11,6			0,235		13,8	
	0,193	0,194	12,0	11,7		0,229	0,228	13,9	13,9

$$(\Phi_H/\Phi_D)_S = 0,85 \quad (\Phi_H/\Phi_D)_U = 0,84$$

30 Minuten:

Probe	V_S	$\bar{V}_S$	V_U	$\bar{V}_U$	Probe	V_S	$\bar{V}_S$	V_U	$\bar{V}_U$
44	0,410		26,3		16	0,492		33,3	
	0,421		26,4			0,508		32,4	
	0,424	0,418	25,4	26,0		0,468	0,489	31,8	32,5
$(\Phi_H/\Phi_D)_S = 0,85$					$(\Phi_H/\Phi_D)_U = 0,80$				

Daraus ergibt sich ein Isotopeneffekt:

$$\Phi_H/\Phi_D = 0,84 \pm 0,05$$

Damit errechnet sich mit einer Quantenausbeute von $\Phi = 0,020$ für 44¹⁹⁾ die Quantenausbeute von 16 mit:

$$\Phi_{16} = 0,024 \pm 0,002$$

2.4.3. Relative Quantenausbeute der 2,3-Dicarbomethoxy-5,6,7,8-dibenzobicyclo[2.2.2]2,5,7-octatriene (20) und (93)

Die Bestimmung der relativen Quantenausbeuten von 20 sowie der undeuterten Verbindung 93¹²⁶⁾ erfolgte ebenfalls in einer "Merry-go-round"-Apparatur, wie unter 2.4.2. beschrieben.

Dazu wurden 3 Quarzröhrchen mit je 3 ml einer Lösung von 21 mg (0,066 mmol) 93 in 20 ml Aceton und 3 Quarzröhrchen mit je 3 ml einer Lösung von 21,3 mg (0,06 mmol) 20 in 20 ml Aceton, wie in 2.4.2. beschrieben, 15 Minuten mit Stickstoff begast, verschlossen und 45 s beziehungsweise 90 s mit 16 Sunlight-Phosphor-Lampen (RPR 300, je 8 W) bestrahlt, wobei bei diesen zwei Bestrahlungen die Bestrahlungsgefäße ausgetauscht wurden.

Anschließend wurden die Lösungen in 5 ml Meßkolben überführt, 200 µl einer Lösung von 23 mg 1-Acenaphthenol in 10 ml Methanol

wurden als Standard zugegeben und die Lösung wurde mit Methanol auf 5 ml aufgefüllt. Die Untersuchungen der Proben über die HPLC erfolgten unter den in 2.3.5. angegebenen Bedingungen.

In der Tabelle werden die Peakhöhen des Photoprodukts relativ zur Peakhöhe des Standards angegeben (V_S). V_U ist das Verhältnis der Peakhöhe des Photoprodukts zur Summe der Peakhöhen von Photoprodukt und Ausgangsmaterial. Der Isotopeneffekt Φ_H/Φ_D wurde für beide Auswertungsverfahren berechnet und ist in Tabelle 3 mit $(\Phi_H/\Phi_D)_S$ beziehungsweise $(\Phi_H/\Phi_D)_U$ angegeben. Beide Auswertungsverfahren liefern im Rahmen der Fehlergrenzen die gleichen Ergebnisse, der angegebene Isotopeneffekt stellt einen Mittelwert der aus beiden Verfahren erhaltenen Ergebnisse dar. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefaßt:

Tabelle 3:

45 Sekunden:

Probe	V_S	$\bar{V}_S$	V_U	$\bar{V}_U$	Probe	V_S	$\bar{V}_S$	V_U	$\bar{V}_U$
93	0,1014		15,92		20	0,0784		13,32	
	0,0928		15,68			0,0836		14,01	
	0,0934	0,0958	15,44	15,68		0,0801	0,0807	13,90	13,74
$(\Phi_H/\Phi_D)_S = 1,187$					$(\Phi_H/\Phi_D)_U = 1,141$				

90 Sekunden:

Probe	V_S	$\bar{V}_S$	V_U	$\bar{V}_U$	Probe	V_S	$\bar{V}_S$	V_U	$\bar{V}_U$
93	0,232		30,3		20	0,196		26,9	
	0,214		30,0			0,208		27,0	
	0,228	0,225	29,2	29,8		0,199	0,201	26,7	26,9
$(\Phi_H/\Phi_D)_S = 1,119$					$(\Phi_H/\Phi_D)_U = 1,108$				

Aus diesen Werten errechnet sich der Isotopeneffekt mit:

$$\Phi_H/\Phi_D = 1,139 \pm 0,05$$

Daraus ergibt sich für die Quantenausbeute von **20**, wenn man für **93** den Literaturwert von $\Phi = 0,69^{15b)}$ nimmt:

$$\Phi_{20} = 0,61 \pm 0,06$$

2.4.4. Relative Quantenausbeuten der 5,6-Benzobicyclo[2.2.1]2,5-diene (**10**), (**21**) und (**63**)

Die Messungen wurden ebenfalls in einer "Merry-go-round"-Apparatur durchgeführt. Die Einwaagen betrugen:

25,6 mg (0,18 mmol) **10** und 9,31 mg (0,078 mmol) Acetophenon in 20 ml Benzol.

26,0 mg (0,18 mmol) **21** und 9,30 mg (0,078 mmol) Acetophenon in 20 ml Benzol.

25,1 mg (0,18 mmol) **63** und 9,39 mg (0,078 mmol) Acetophenon in 20 ml Benzol.

Es wurde vier Bestrahlungen mit jeweils 2 Proben a 2 ml jeder Lösung durchgeführt. Die Proben wurden vor der Bestrahlung 15 Minuten mit Stickstoff begast und anschließend bei 350 nm mit 16 Black-Phosphor-Lampen (RPR 350, je 8 W) bestrahlt. Die Bestrahlungszeiten betrugen 90 s, zweimal 120 s und 180 s, wobei nach jeder Bestrahlung die Quarzgefäße getauscht wurden.

Nach der Photolyse wurden die Proben in einen 5 ml Maßkolben überführt, als Standard wurden 500 μ l einer Lösung von 27,3 mg 6,7,8,9-Dibenzobicyclo[3.2.2.0.^{2,4}]nonadien-2-carbonsäuremethylester¹²⁶⁾ in 10 ml Methanol zugegeben und die Lösungen wurden auf 5 ml aufgefüllt. Die HPLC-Chromatographischen Analysen der Proben erfolgten unter den in 2.3.6. beschriebenen Bedingungen. In der Tabelle werden die Peakhöhen des Photoprodukts relativ zur Peakhöhe des Standards angegeben (V_S). V_u ist das Verhältnis der Peakhöhe des Photoprodukts zur Summe der Peakhöhen von Photoprodukt und Ausgangsmaterial, wobei die angegebenen Werte jeweils den Mittelwert der zwei Proben einer Bestrahlung

angeben. Der Isotopeneffekt Φ_H/Φ_D wurde für beide Auswertungsverfahren berechnet und ist in Tabelle 4 mit $(\Phi_H/\Phi_D)_S$ beziehungsweise $(\Phi_H/\Phi_D)_U$ angegeben. Beide Auswertungsverfahren liefern im Rahmen der Fehlergrenzen die gleichen Ergebnisse, der angegebene Isotopeneffekt stellt einen Mittelwert der aus beiden Verfahren erhaltenen Ergebnisse dar.

Die Ergebnisse der Bestrahlungen sind in Tabelle 4 zusammengefaßt:

Tabelle 4:

Lauf	Probe	Zeit	V_S	V_U	$(\Phi_H/\Phi_D)_S$	$(\Phi_H/\Phi_D)_U$
<u>1</u>	66	90''	0,314	6,85		
	10	90''	0,305	7,03	1,030	0,974
	21	90''	0,328	6,91	0,957	0,991
<u>2</u>	66	120''	0,394	8,62		
	10	120''	0,401	8,40	0,983	1,026
	21	120''	0,407	8,70	0,968	0,991
<u>3</u>	66	180''	0,531	11,31		
	10	180''	0,527	11,30	1,008	1,001
	21	180''	0,514	11,23	1,033	1,007
<u>4</u>	66	120''	0,419	8,74		
	10	120''	0,426	8,65	0,983	1,010
	21	120''	0,438	8,80	0,957	0,993

Damit ergibt sich für die relative Quantenausbeute von **10** im Vergleich zu **66**:

$$\Phi_H/\Phi_D \text{ (10)} = 1,002 \pm 0,05$$

Für die Quantenausbeute von **21** im Vergleich zu **66** ergibt sich:

$$\Phi_H/\Phi_D \text{ (21)} = 0,986 \pm 0,05$$

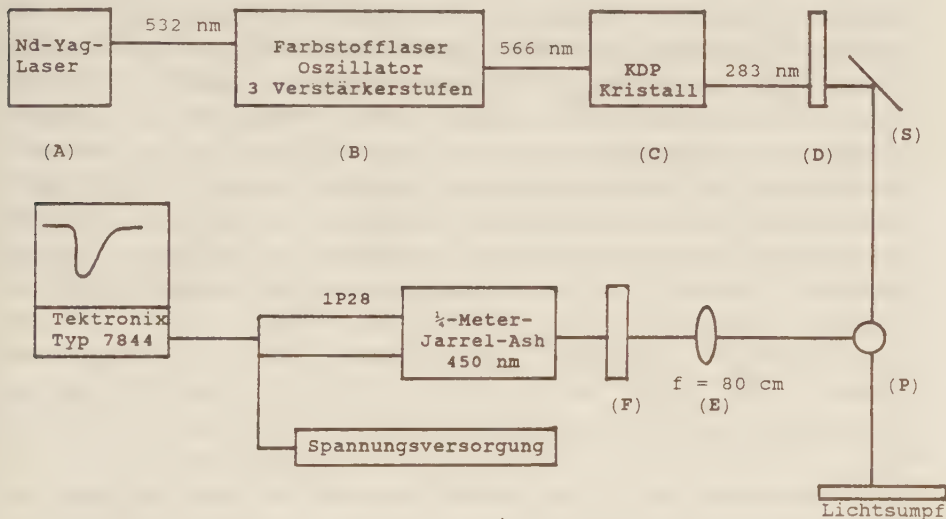
Aus beiden Werten kann man innerhalb der Fehlergrenzen keine Aussage über Isotopeneffekte treffen, so daß man annehmen kann,

daß, wiederum innerhalb der Fehlergrenzen die Quantenausbeuten von 10 und 21 mit der Quantenausbeute von 66 von $\Phi = 0,58 \pm 0,05$ identisch sind.

2.5. Bestimmung der Fluoreszenzlebensdauern

Die Messung der Fluoreszenzlebensdauern erfolgte durch Anregung der Moleküle bei 283 nm mit einem gepulsten frequenzverdoppelten Farbstofflaser, der mit einem Nd-Yag-Laser gepumpt wurde, und Beobachtung der emittierten Fluoreszenzlichtsignale mit einem Photomultiplier. Der Versuchsaufbau ist in Schema 2 skizziert.

Schema 2:



Als Primärlichtquelle dient ein Nd-Yag-Laser der Firma Quantel (Modell YG 481) (A) mit einer Pulsdauer von 25 ns und einer emittierten Wellenlänge von 532 nm. Mit diesem Laser wird ein mit Rhodamin 6G betriebener Farbstofflaser mit Oszillator und drei Verstärkerstufen (B) gepumpt. Dabei tritt ein Rotshift in der emittierten Wellenlänge auf 566 nm auf, die Pulsdauer wird auf 15 ns reduziert. Die Frequenzverdopplung auf 283 nm wird mit einem KDP-Kristall (C) durchgeführt, hinter den ein UG 5 Filter (C) geschaltet ist, der nur für Wellenlängen unter 300 nm durchlässig ist, um Störungen durch nicht frequenzverdoppeltes Licht zu vermeiden.

Nach Umlenken des Strahls mit einem Spiegel (S) (100% Reflexion) trifft der Lichtstrahl auf die Probelösung (P), die sich in ei-

nem runden Quarzgefäß ($d = 10 \text{ mm}$) befindet. Die Fluoreszenz wird senkrecht zum anregenden Laserstrahl nachgewiesen. Das Anregungsvolumen wird mit einer Linse (F), $f = 80 \text{ cm}$, auf den Eintrittsspalt eines $\frac{1}{4}$ -m-Jarrel-Ash-Monochromators abgebildet. Ein zusätzlich eingebautes Filter (Filter BG 38) unterdrückt eventuell vorhandenes Streulicht vom Laser. Die Beobachtung der Fluoreszenz erfolgt bei 450 nm . Die Photonen werden mit einem 1P28-Photomultiplier gezählt.

Das aufgefangene Signal wird auf einem Tektronix-Oszillographen Typ 7844 mit den Einschüben 7A 16A und 7B 80 sichtbar gemacht. Zur Auswertung der Signale werden die Oszillographenbilder mit einer Polaroid-Kamera (Abbildungsmaßstab 1:0,85) abfotografiert, zusätzlich wird einmal, zur Normierung der Signale, die Gittereinteilung des Oszillographenbilds abfotographiert. Daraus ergibt sich der Umrechnungsfaktor für die gemessenen Abstände: $T \text{ (in cm)} = \tau \text{ (in ns)} \times 0,725 \times n$, wobei n die Oszillographeneinstellung für ein Kästchen des Gitters ist, bei den durchgeführten Messungen war der Oszillograph auf 10 ns oder 20 ns pro Kästchen eingestellt. Die Anregung erfolgte mit einer Anregungsenergie von 150 kW und einer Pulsdauer von 15 ns , die an den Photomultiplier angelegte Spannung wurde, je nach Absorptionsverhalten der Probe, zwischen 700 und 1000 V eingestellt und die gemessenen Signale zeigen eine Intensität zwischen 200 und 800 mV .

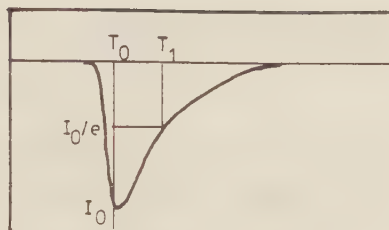
Zur Auswertung der Fotos werden zunächst auf der Ordinate die Maxima der Signale bestimmt und auf der Abszisse markiert (T_0). Dann wird der Punkt des Signals auf der Ordinate gemessen, der einer Intensität von I_{max}/e entspricht und ebenfalls auf der Abszisse markiert (T_1). Aus den gemessenen Differenzen ($\Delta T_{\text{gemessen}}$, in cm) der auf der Abszisse markierten Punkte kann, mit Hilfe des bereits erwähnten durch Oszillographeneinteilung und Kameravergrößerung bedingten Umrechnungsfaktors, die Fluoreszenzlebensdauer des angeregten Zustands berechnet werden. Zur Verdeutlichung des Auswerteverfahrens sei ein Beispiel angegeben:

gemessen: $\Delta T = 0,80 \text{ cm}$

Einteilung: 10 ns/Kästchen

Umrechnungsfaktor: $1 \text{ Kästchen} =$
 $0,725 \text{ cm}$

Daraus ergibt sich: $\tau^1 = 11,0 \text{ ns}$



Es wurden pro Substanz mindestens drei Fotos ausgewertet, die Schwankungen in den gemessenen Lebensdauern lagen unter 10%. In Tabelle 4 sind die Mittelwerte angegeben, wobei, um einen Vergleich mit Substanzen bekannter Lebensdauer zu haben, zusätzlich Anthracen vermessen wurde. Außerdem wurde die Reihe der Benzobicyclo[2.2.n]diene durch Benzobicyclo[2.2.2]octadien **94** ergänzt. Lösungsmittel war bei allen Messungen Tetrahydrofuran (Uvasol der Fa. Merck), es wurden für **66** und **38** auch Versuche mit Pentan und Ether als Lösungsmittel durchgeführt, doch es konnte keine Veränderung der Lebensdauer gemessen werden. Vor der Messung wurden die Proben 15 Minuten mit Stickstoff begast und anschließend luftdicht verschlossen.

Tabelle 4: Fluoreszenzlebensdauern:

Substanz	$c(\text{mol/l}) \times 10^{-1}$	τ^1 (in ns)
63	1,68	$43,2 \pm 3,5$
38	1,59	$31,2 \pm 2,5$
94	1,71	$13,8 \pm 0,6$
16	1,69	$23,3 \pm 1,5$
18	1,53	$21,8 \pm 1,2$
20	1,53	$9,57 \pm 1,0$
93	1,53	$9,14 \pm 1,0$
Anthracen	1,58	$12,2 \pm 1,2$

Als Fehlergrenzen sind jeweils die größten Abweichungen der Meßwerte vom Mittelwert angegeben. Der Literaturwert für die Fluoreszenzlebensdauer von Anthracen wird mit $4,9 \text{ ns}$ angegeben¹³⁹⁾.

3. Literaturverzeichnis

- 1) H.Eyring; J. Chem. Phys. 1, 345 (1933)
- 2) J.Biegeleisen, M.Goeppert-Mayer; J. Chem. Phys. 15, 261 (1947)
- 3) L.Melander; Arkiv Kemi 2, 211 (1950)
- 4) J.S.Swenton in: J.Buncel, C.C.Lee (ed.) "Isotopes in Organic Chemistry", Vol.1, Elsevier Scientific Publishing Company, Oxford, S.241ff
- 5) H.J.Turro, "Molecular Photochemistry", W.A.Benjamin, New York (1982)
- 6) G.Klopman; J. Am. Chem. Soc. 90, 223 (1968)
- 7) L.Salem; J. Am. Chem. Soc. 90, 543, 553 (1968)
- 8) I.Fleming, "Grenzorbitale und Reaktionen organischer Verbindungen", Verlag Chemie, Weinheim (1979), S.246
- 9) H.E.Zimmerman, J.W.Wilson; J. Am. Chem. Soc. 86, 4036 (1964)
- 10) H.Hemetsberger, W.Bräuer, D.Tartler; Chem. Ber. 110, 1586 (1977)
- 11) Z.Goldschmidt, U.Gutman; Tetrahedron 30, 3327 (1974)
- 12) R.L.Hahn, R.P.Johnson; J. Am. Chem. Soc. 99, 1508 (1977)
- 13) M.Kato, T.Chikamoto, T.Miwa; Bull. Chem. Soc. Jpn. 50, 1082 (1977)
- 14) H.E.Zimmerman, S.S.Hixson, P.S.Mariano; Chem. Rev. 73, 531 (1973)
- 15) Literaturübersichten und neue Ergebnisse zu Substituenteneffekten bei der Di- π -Methan-Umlagerung sind zu finden bei:
 - a) H.Hemetsberger, M.Nobbe; Tetrahedron 44, 67 (1988)
 - b) R.Sieckmann; Dissertation, Bochum 1985
- 16) a) L.A.Paquette, E.Bay; J. Org. Chem. 47, 4597 (1982)
 b) L.A.Paquette, E.Bay; J. Am. Chem. Soc. 106, 6693 (1984)
- 17) H.Hemetsberger, F.Sommer, W.Bräuer; IV. Symp. IUPAC de Photochimie, Pau, 158 (1982)
- 18) U.Hoffmann; Diplomarbeit, Bochum 1985
- 19) F.Nispel; Diplomarbeit, Bochum 1984
- 20) L.A.Paquette, A.Varadarajan, L.Burke; J. Am. Chem. Soc. 108, 8032 (1986)

- 21) J.R.Edman; J. Am. Chem. Soc. 91, 7103 (1969)
- 22) P.Krumbiegel; "Isotopieeffekte", Akademie-Verlag Berlin (1970)
- 23) a)J.Biegeleisen, M.Wolfsberg; Adv. Chem. Phys. 1, 15 (1958)
b)M.Wolfsberg; Acc. Chem. Res. 5, 225 (1972)
- 24) Diese vereinfachte Rechnung ist entnommen aus: N.Turro, B.Kraeutler in: J.Buncel, C.C.Lee (ed.) "Isotopes in Organic Chemistry", Vol.6, Elsevier Scientific Publishing Company, Oxford, S. 107 ff
- 25) M.E.Schneider, M.J.Stern; J. Am. Chem. Soc. 94, 1517 (1972)
- 26) R.P.Bell; Rev. Chem. Soc. 3, 513 (1974)
- 27) a)J.Biegeleisen; Science 110, 14 (1949)
b)J.Biegeleisen; Science 147, 463 (1965)
- 28) K.B.Wiberg; Chem. Rev. 55, 713 (1955)
- 29) Beispiele für derartige Reaktionen sind zu finden bei:
a)A.Streitwieser, W.B.Hollyhead, G.Sonnischsen, A.H.Putjaamatka, C.J.Chang, T.C.Kruger; J. Am. Chem. Soc. 93, 5096 (1971)
b)H.F.Koch, D.B.Dahlberg; J. Am. Chem. Soc. 102, 6102 (1980)
- 30) R.F.Weston in: P.A.Rock "Isotopes and Chemical Principles", ACS Symp.Ser. 11
- 31) F.H.Westheimer; Chem. Rev.61, 265 (1961)
- 32) Eine Übersicht über sekundäre KIE und Ihre Ursachen ist zu finden bei:
P.Laszlo, Z.Welvaert; Bull. Soc. Chim. Fr. 1966, 2412
- 33) L.S.Bartell; J. Chem. Phys. 36, 3495 (1962)
- 34) E.A.Halevi; Prog. Phys. Org. Chem. 1, 109 (1963)
- 35) R.Hoffmann; J. Chem. Phys. 89, 1397 (1963)
- 36) V.J.Shiner; J. Am. Chem. Soc. 82, 2655 (1960)
- 37) E.N.Thornton; Ann. Rev. Phys. Chem. 17, 353 (1966)
- 38) G.S.Hammond; Adv. Photochem. 7, 373 (1969)
- 39) R.D.Mc Quigg, J.G.Calvert; J. Am. Chem. Soc. 91, 1590 (1969)
- 40) R.L.Rosman, S.A.Rice; Chem. Phys. Lett. 132, 351 (1986)
- 41) A.E.W.Knight, B.K.Selinger; Chem. Phys. Lett. 12, 419 (1971)
- 42) E.C.Lim, H.E.Bhattachargee; Chem. Phys. Lett. 7, 306 (1970)

- 43) N.J.Turro, R.Engel; J. Am. Chem. Soc. 90, 2989 (1968)
- 44) G.M.Breuer, E.K.C.Lee; J. Phys. Chem. 75, 989 (1971)
- 45) R.C.Watts, S.J.Strickler; J. Chem. Phys. 49, 3847 (1968)
- 46) T.E.Marlin, A.H.Kalantar; Chem. Phys. Lett. 1, 623 (1968)
- 47) J.Saltiel; J. Am. Chem. Soc. 95, 2543 (1973)
- 48) N.C.Yang, S.C.Murov, T.C.Shieh; Chem. Phys. Lett. 6, 6 (1969)
- 49) G.W.Robinson; J. Mol. Spectr. 6, 58 (1961)
- 50) S.J.Formosinho; J. Chem. Soc. Faraday Trans. II 1974, 605
- 51) a) S.J.Formosinho; J. Chem. Soc. Faraday Trans. II 1976, 1313
b) S.J.Formosinho; J. Chem. Soc. Faraday Trans. II 1970, 1332
- 52) W.M.Moore, G.S.Hammond, R.P.Foss; J. Am. Chem. Soc. 83, 2789 (1961)
- 53) R.A.Caldwell, G.W.Sovocol, R.J.Peresie; J. Am. Chem. Soc. 95, 1496 (1973)
- 54) a) N.C.Deno: "Deuterium Labelling in Carbonium Ion Rearrangements" in E.Buncel, C.C.Lee: "Isotopes in Organic Chemistry", Vol.1, Elsevier Scientific Publishing Company, Oxford
b) E.Buncel, C.C.Lee: "Isotopes in Cationic Reactions", Vol.5 von "Isotopes in Organic Chemistry", Elsevier Scientific Publishing Company, Oxford
- 55) B.H.Hunter: "Isotopes in Carbanion Rearrangements" in E.Buncel C.C.Lee: "Isotopes in Organic Chemistry", Vol.1, Elsevier Scientific Publishing Company, Oxford
- 56) A.A.Zavitsas, S.Seltzer; J. Am. Chem. Soc. 86, 3836 (1964)
- 57) W.A.Pryor, R.W.Henderson, R.A.Patsiga, N.Carroll; J. Am. Chem. Soc. 88, 1199 (1966)
- 58) L.K.Montgomery, J.W.Matt; J. Am. Chem. Soc. 89, 6556 (1967)
- 59) K.U.Ingold, A.Effio, D.Griller, A.L.Beckwith, A.K.Sevelis; J. Am. Chem. Soc. 102, 1734 (1980)
- 60) L.A.Paquette, H.Künzer, L.Waykole; Tetrahedron Letters 1986, 5803
- 61) a) H.Hemetsberger, W.Holstein, F.Werres; Tetrahedron 39, 1151 (1983)
b) H.E.Zimmerman, C.J.Samuel; J. Am. Chem. Soc. 97, 4025 (1975)

- 62) a) M. Demuth, W. Amrein, C. O. Bender, S. E. Braslavsky, U. Burger, V. G. Manapurathu, D. Lemmer, K. Schaffner; *Tetrahedron* 37, 3245 (1981)
b) M. Demuth, K. Schaffner; *J. Photochem.* 17, 341 (1981)
- 63) a) W. Adam, O. de Lucchi; *J. Org. Chem.* 46, 4133 (1981)
b) W. Adam, O. de Lucchi; *J. Am. Chem. Soc.* 102, 2109 (1980)
- 64) W. Adam, O. de Lucchi, K. Peters, E. M. Peters, H. G. von Schnering; *J. Am. Chem. Soc.* 104, 5747 (1982)
- 65) L. A. Paquette, L. D. Burke; *J. Org. Chem.* 52, 2674 (1987)
- 66) L. A. Paquette, T. Irie, D. Burke, H. Tanida; *J. Org. Chem.* 52, 3246 (1987)
- 67) K. N. Houk; *Pure and Appl. Chem.* 54, 1633 (1982)
- 68) L. A. Paquette, K. N. Houk, C. Santiago, R. A. Snow; *J. Am. Chem. Soc.* 98, 7443 (1976)
- 69) H. E. Zimmerman, K. S. Kamm, D. W. Werthemann; *J. Am. Chem. Soc.* 96, 439 (1974)
- 70) H. Hemetsberger, W. Holstein; *Tetrahedron* 38, 3309 (1982)
- 71) K. Kitahonoki, K. Sekurawi, K. Tori, M. Ueyama; *Tetrahedron Letters* 1976, 263
- 72) H. Plieninger, W. Lehnert, D. Mangold; *Chem. Ber.* 100, 2421 (1967)
- 73) A. J. Anciaux, A. J. Hubert, A. F. Noels, N. Petiniot, P. Teyssie; *J. Org. Chem.* 45, 695 (1980)
- 74) L. Gattermann, H. Wieland; "Die Praxis des organischen Chemikers", 43. Auflage, W. de Gruyter Verlag Berlin, 1982, S. 543
- 75) H. C. Brown, C. P. Garg, K. T. Liu; *J. Org. Chem.* 36, 387 (1971)
- 76) L. A. Paquette, F. Bellamy, G. J. Wells, M. C. Böhm, R. C. Gleiter; *J. Am. Chem. Soc.* 103, 7122 (1981)
- 77) D. Lipkin, F. R. Galiano, R. W. Jordan; *Chem. Ind.* 1963, 1657
- 78) P. Caubere, N. Derozier, B. Loubinoux; *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1971, 302
- 79) L. Lombardo, D. Wege; *Tetrahedron* 30, 3945 (1974)
- 80) L. Lombardo, D. Wege, R. K. McCulloch; *Austr. J. Chem.* 31, 3945 (1978)
- 81) Eine Übersicht über Ringerweiterungsreaktionen mit Diazomethan ist zu finden bei:
B. Eistert, M. Regnitz in: Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band 7/2b, S. 1860 ff

- 82) H.Shechter, J.B.Press; Tetrahedron Letters 1972, 2677
- 83) R.C.Cookson, N.S.Wyriar; J. Chem. Soc. 1956, 2302
- 84) H.J.Dauben, B.Löken, H.J.Ringold; J. Am. Chem. Soc. 76, 1359 (1954)
- 85) J.J.Bloomfield; Tetrahedron Letters 1968, 587
- 86) H.Shechter, T.A.Antowiak, D.C.Sanders, G.B.Trimitsis, J.B.Press; J. Am. Chem. Soc. 94, 5366 (1972)
- 87) M.Nakagawa, M.Tonozuka, M.Obi, M.Kiuchi, T.Hino, Y.Bani; Synthesis 1974, 510
- 88) L.A.Paquette, M.J.Broadhurst; J. Org. Chem. 38, 1893 (1973)
- 89) O.Diels, K.Alder; Lieb. Ann. Chem. 430, 257 (1931)
- 90) H.Plieninger, E.Pfaff; Chem. Ber. 115, 1967 (1982)
- 91) L.Friedman, F.M.Logullo; J. Am. Chem. Soc. 85, 1549 (1963)
- 92) J.Wilt, P.J.Chenier; J. Org. Chem. 35, 1562 (1970)
- 93) P.J.Chenier, S.R.Jensen, D.A.Jess, B.B.Rosenblum; J. Org. Chem. 38, 4350 (1973)
- 94) E.J.Kupchik, R.J.Kiesel; J. Org. Chem. 29, 763 (1964)
- 95) P.D.Bartlett, W.P.Giddings; J. Am. Chem. Soc. 82, 1240 (1960)
- 96) R.F.Thomas;"Deuterium Labelling in Organic Chemistry", Appleton-Century-Crafts Corp., New York 1971, S.181
- 97) V.K.Shalaev, L.A.Knyazewa, V.R.Skvarchenko; J. Org. Chem. USSR 8, 1077 (1972)
- 98) T.Sandmeyer; Helv. Chim. Act. 2, 234 (1919)
- 99) P.W.Sadler, R.L.Warren; J. Am. Chem. Soc. 78, 1251 (1956)
- 100)Autorenkollektiv; Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1967
- 101)E.L.Martin; J. Am. Chem. Soc. 58, 1438 (1936)
- 102)O.Diels, K.Alder; Lieb. Ann. Chem. 436, 191 (1931)
- 103)A.J.Birch, D.N.Butler, J.B.Siddall; J. Chem. Soc. 1964, 2932
- 104)Z.Suzuki, K.Morita; J. Org. Chem. 32, 31 (1967)
- 105)P.S.Skell, A.Y.Gardner; J. Am. Chem. Soc. 78, 5430 (1956)
- 106)J.Sonnenberg, S.Winstein; J. Org. Chem. 27, 748 (1961)

- 107) A.T. Bottini, W. Schear; J. Org. Chem. 30, 3205 (1965)
- 108) C.M. Cimarusti, J. Wolinski; J. Am. Chem. Soc. 90, 113 (1968)
- 109) J.W. Wilt, H.F. Dabek, J.P. Berliner, C.A. Schneider; J. Org. Chem. 35, 2402 (1970)
- 110) E.J. Koller, H. Zollinger; Helv. Chim. Act. 39, 1610 (1956)
- 111) R.K. Geivandov, E.J. Koshev; J. Org. Chem. USSR 17, 461 (1981)
- 112) B. Franzus; J. Org. Chem. 28, 2954 (1963)
- 113) W. Holstein; Dissertation, Bochum 1978
- 114) L. Ernst; "¹³C-NMR-Spektroskopie", UTB, Steinkopff Verlag Darmstadt 1980
- 115) H. Budziekiewicz; "Massenspektroskopie", Verlag Chemie, Weinheim 1972, S.62 ff
- 116) L.F. Fieser, M. Fieser; "Reagents for Organic Synthesis", J. Wiley & Sons New York, 1967, S.393
- 117) C.D. Gutsche; Org. Reactions 8, 391 (1954)
- 118) Th.J. de Boer, H.J. Backer; Org. Synth. Coll. Vol. 4, 943 (1963)
- 119) F. Arndt; Org. Synth. Coll. Vol. 2, 461 (1964)
- 120) H.G. Kuivila, O.F. Beumel; J. Am. Chem. Soc. 83, 1246 (1961)
- 121) R.C. Weast (Ed.); "Handbook of Chemistry and Physics", CRC-Press, 54th-Edition, 1973
- 122) E.H. Juntress, T.E. Leslie, J. Bornstein; Org. Synth. Coll. Vol. 4, 329 (1963)
- 123) G.A. Craze, J. Watt; J. Chem. Soc. Perkin Trans. II 1981, 175
- 124) E. Ciganek; J. Am. Chem. Soc. 88, 2882 (1966)
- 125) W. Amrein, J. Gloor, K. Schaffner; Chimia 28, 185 (1974)
- 126) Ich danke Herrn H. Ricken für die Überlassung von Proben der genannten Substanzen.
- 127) W. Siebrand in: "The Triplet State", A.B. Zahlan (Ed.), Cambridge University Press, 1967, S.31
- 128) J.G. Calvert, J.N. Pitts; "Photochemistry", John Wiley & Sons Inc., New York 1967, S.804
- 129) G.B. Potter, V. Balzani, L. Moggi; Adv. Photochem. Vol. 9, S.147ff (1974)
- 130) S.J. Formosinho; Pure and Appl. Chem. 58, 1173 (1986)

- 131) J.Kagan, S.P.Singh, J.T.Przybytek; Chem. Comm. 1969, 1224
- 132) H.E.Zimmerman in: "Rearrangements in Ground and Excited States", P.de Mayo (Ed.), Academic Press, New York 1980, Vol.3, S.131 ff
- 133) A.L.Beckwith, K.U.Ingold in: "Rearrangements in Ground and Excited states", P.de Mayo (Ed.), Academic Press, New York 1980, Vol. 1, S.161 ff
- 134) a) R.Jain, L.McElwee-White, D.A.Dougherty; J. Am. Chem. Soc. 110, 552 (1988)
b) W.Adam, E.Günther, P.Hössel, H.Platsch; Tetrahedron Letters 1987, 4407
- 135) W.R.Roth, K.Enderer; Liebigs Ann. Chem. 733, 44 (1970)
- 136) C.Doubleday, J.W.McIver; J. Am. Chem. Soc. 104, 6533 (1982)
- 137) R.M.Wilson; Org. Photochem. Vol.7, 339 ff (1985)
- 138) L.Salem, C.Rowland; Angew. Chem. 84, 86 (1972)
- 139) H.G.O.Becker; "Einführung in die Photochemie", Thieme Verlag, Stuttgart 1983

Danksagung

Folgenden Damen und Herren möchte ich für ihre Unterstützung danken:

- Herrn H.Ricken für Beratung und Hilfe bei hochdruckflüssigkeits-chromatographischen Trennungen
- Herrn Dr. W.Dietrich und seinen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern Frau I.Dröge, Frau L.Hermsdorf und Herrn M.Gartmann für die Messung von NMR-Spektren sowie insbesondere Herrn Dipl.Chem. H.Kühne für die Messung von NMR-Spektren und Beratung bei der Auswertung
- Frau Dipl.Phys. B.Schunke für die Messung von Fluoreszenzlebens-dauern und fachlichen Rat bei der Auswertung
- Herrn Dr. D.Müller und Mitarbeiterinnen für die Messung von Massenspektren
- allen jetzigen und ehemaligen Mitarbeitern des Arbeitskreises, die zu einer angenehmen Arbeitsatmosphäre beitrugen

L E B E N S L A U F

Name: Frank Nispel

Wohnort: Horsthauser Str. 227, 4690 Herne 1

Geburtsdatum: 16.12.1959

Geburtsort: Wanne-Eickel, jetzt Herne

Familienstand: ledig

Schulausbildung: April 1966 bis Juli 1968:
Volksschule Ludwig-Steil-Schule in Wanne-Eickel
August 1968 bis Juli 1969:
Volksschule Overberg-Schule in Wanne-Eickel
August 1969 bis Juni 1978:
Gymnasium Eickel in Wanne-Eickel
Abitur August 1978

Hochschulausbildung: Ab Oktober 1978 Chemiestudium an der Ruhr-Universität Bochum
Diplomvorprüfung: April 1981
Diplomhauptprüfung: Dezember 1984
Promotion seit Januar 1985

Berufstätigkeit: Seit Juni 1986 wiss. Mitarbeiter am Lehrstuhl für Organische Chemie II der Ruhr-Universität Bochum

